

N° d'ordre : 474 SGM

THESE
présentée par

Nathalie PAUZE

Pour obtenir le grade de
Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

*Fatigue corrosion dans le sens travers court de tôles d'aluminium 2024-T351
présentant des défauts de corrosion localisée*

Soutenue à Saint Etienne le 8 avril 2008

Membres du jury

Président :	Gilbert HENAFF	Professeur, LMPM-ENSMA
Rapporteurs :	Eric ANDRIEU Bernard BAROUX	Professeur, INP Toulouse, CIRIMAT-ENSIACET Professeur, INP Grenoble, LTPCM/ENSEEG
Examineurs :	Christine HENON Dominique SCHUSTER	Ingénieur de recherche, CRV, ALCAN Ingénieur, EADS Innovation Works
Directeur de thèse :	David DELAFOSSE	Professeur, ENS Mines de Saint-Etienne
Co-encadrant :	Dôme TANGUY	Chargé de recherche, CNRS, ENS Mines de Saint-Etienne

■ Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
P. BURLAT Professeur – Centre G2I
Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

■ Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1 Professeur 1^{ère} catégorie
 PR 2 Professeur 2^{ème} catégorie
 MA(MDC) Maître assistant
 DR (DR1) Directeur de recherche
 Ing. Ingénieur
 MR(DR2) Maître de recherche
 CR Chargé de recherche
 EC Enseignant-chercheur
 ICM Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
 SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
 G2I Génie Industriel et Informatique
 CMP Centre de Microélectronique de Provence
 CIS Centre Ingénierie et Santé

SOMMAIRE

INTRODUCTION	7
Chapitre I : Présentation de l'alliage 2024-T351	13
1 Propriétés du matériau	17
2 Durcissement structural	19
2.1 Mise en forme	21
2.1.1 Coulée	21
2.1.2 Homogénéisation	21
2.1.3 Laminage	21
2.2 Traitement thermique	23
2.2.1 Mise en solution	23
2.2.2 Trempe	23
2.2.3 Revenu	25
3 Microstructure	29
3.1 Précipitation intragranulaire	31
3.2 Précipitation intergranulaire	33
Chapitre II : Corrosion localisée en l'absence de contrainte appliquée.....	39
1 Sensibilité des alliages d'aluminium à la corrosion localisée et mécanismes associés	43
1.1 Piqûration	43
1.1.1 Piqûration de l'aluminium pur	43
1.1.2 Piqûration en présence d'hétérogénéités microstructurales	55
1.2 Corrosion intergranulaire	69
1.2.1 Mécanismes de corrosion intergranulaire	69
1.2.2 Cinétique de corrosion intergranulaire	77
2 Dispositif expérimental	81
2.1 Environnement corrosif	81
2.2 Description des échantillons	81

3 Résultats	83
3.1 Caractérisation de la piqûration	83
3.1.1 Amorçage	83
3.1.2 Propagation	85
3.2 Caractérisation de la corrosion intergranulaire	89
3.2.1 Morphologie des défauts de corrosion intergranulaire	89
3.2.2 Cinétique de corrosion intergranulaire	93
3.2.3 Evolution des défauts de corrosion intergranulaire	99
4 Discussion	101
4.1 Mécanisme de corrosion intergranulaire	101
4.2 Interprétation des cinétiques de corrosion intergranulaire	101
4.3 Modèle de cinétique complète de corrosion localisée	105

Chapitre III : Corrosion Sous Contrainte111

1 Présentation générale de la corrosion sous contrainte et des mécanismes associés.	115
1.1 Amorçage	117
1.2 Transition entre le défaut de corrosion localisée et la fissure « courte » de CSC : notion de défaut critique	119
1.3 Propagation des fissures de CSC	121
1.3.1 Modèles basés sur les effets de la dissolution anodique	123
1.3.2 Modèles basés sur les effets de l'hydrogène	131
2 Techniques expérimentales	137
2.1 Traction lente	137
2.2 Suivi électrique	139
3 Résultats	143
3.1 Effet macroscopique du milieu	143
3.1.1 Effet du pH	143
3.1.2 Effet de la concentration en chlorures	145
3.2 Effet de la contrainte sur la corrosion intergranulaire	147
3.2.1 Nature de la fissuration en CSC	147
3.2.2 Morphologie des fissures de CSC	147
3.2.3 Profondeur	149
3.2.4 Cinétique	151

4 Discussion	155
4.1 Calcul du facteur d'intensité des contraintes K	155
4.2 Ralentissement de la CSC	163
4.3 Courbes $da/dt=f(K)$	165
4.4 Mécanisme mis en jeu	167
4.4.1 Fragilisation assistée par l'hydrogène	167
4.4.2 Dissolution anodique	169

Chapitre IV : Fatigue Corrosion171

1 Phénoménologie et mécanismes de fatigue corrosion	175
1.1 Amorçage en fatigue corrosion	179
1.1.1 Essais d'endurance sur des pièces non fissurées	179
1.1.2 Mécanismes d'amorçage	181
1.2 Transition entre les piqûres et les fissures courtes	187
1.3 Propagation des fissures en fatigue corrosion	191
1.3.1 Essais de fissuration	191
1.3.2 Mécanismes de propagation	199
1.3.3 Les modèles de propagation	215
2 Techniques expérimentales	219
2.1 Essais sur éprouvettes carrées lisses et entaillées	219
2.1.1 Description de l'éprouvette et conditions d'essais	219
2.1.2 Présentation des différents essais	223
2.1.3 Méthode de dépouillement des résultats	223
2.2 Essais sur éprouvettes de mécanique de la rupture (CT)	227
2.2.1 Géométrie de l'éprouvette CT	227
2.2.2 Pré-fissuration	229
2.2.3 Cellule de corrosion	229
2.2.4 Conditions de chargement des essais de fissuration	229
2.2.5 Moyens d'évaluation de la longueur de la fissure	231
2.2.6 Méthode de dépouillement des résultats	233

3 Résultats : endommagement en FC	235
3.1 Phénoménologie de la FC du 2024-T351	235
3.2 Fatigue corrosion intergranulaire	235
3.2.1 Forme de l'endommagement intergranulaire en FC	237
3.2.2 Profondeurs et vitesses de propagation intergranulaire	239
3.2.3 Mécanisme de FC intergranulaire	243
3.3 Fatigue corrosion transgranulaire	243
3.3.1 Forme de l'endommagement transgranulaire en FC	245
3.3.2 Profondeurs et vitesses de propagation transgranulaire	247
3.3.3 Mécanisme de FC transgranulaire	253
3.4 Transition entre la FC intergranulaire et la FC transgranulaire	255
3.5 Unification des vitesses de propagation transgranulaire en fonction de l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes	261
3.6 Transition transgranulaire/intergranulaire pour les fissures longues à basse fréquence	265
3.6.1 Morphologie des fissures longues	265
3.6.2 Vitesse de propagation des fissures longues	267
3.6.3 Mécanismes de FC des fissures longues	271
 CONCLUSION	 281
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	 285

REMERCIEMENTS

C'est une habitude saine que de remercier au début d'un tel travail tous ceux qui, plus ou moins directement, ont contribué à le rendre possible. C'est avec un enthousiasme réel et sincère que je vais tenter de rendre mérite à tous ceux qui à leur manière m'ont aidée à mener à bien cette thèse.

Je tiens tout d'abord à adresser mes sincères remerciements au professeur Eric Andrieu pour m'avoir transmis avec passion, par son enseignement et ses conseils à l'ENSIACET, son intérêt de la recherche et des matériaux. Il a été l'initiateur qui a motivé et qui a dirigé mes premiers pas dans l'univers des matériaux il y a bientôt 6 ans. Plus qu'un chercheur, c'est un professeur doué de qualités humaines et pédagogiques inestimables. Merci d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse.

Je remercie le professeur Gilbert Henaff qui, pour la première fois, a accepté la tâche délicate d'être président du jury.

Je tiens également à remercier le professeur Bernard Baroux, pour ses conseils toujours judicieux et attentifs. Même si l'électrochimie a été quelque peu absente de ce travail, merci d'avoir accepté la charge d'être rapporteur de ma thèse !

Ayant découvert les alliages d'aluminium au Centre de Recherche de Voreppe lors de mon stage de fin d'études, je tiens tout particulièrement à remercier Christine Hénon qui m'a fait l'honneur d'accepter de participer au jury de ma thèse.

Je remercie vivement le professeur et ami David Delafosse pour avoir accepté de me diriger patiemment, pour son soutien constant pendant toute la thèse et pour sa disponibilité, notamment la dernière année. Merci pour toutes ses remarques scientifiques, ses intuitions, ses suggestions et ses conseils amicaux.

Merci à Dôme Tanguy pour ses connaissances sur les aluminiums, ses remarques scientifiques toujours pertinentes, sa ténacité et son esprit de synthèse.

Je remercie Jérôme Delfosse pour avoir suivi l'évolution de ce travail et Dominique Schuster, à l'origine de cette étude.

Je tiens également à remercier EADS et le CNRS pour m'avoir accordé cette bourse de docteur ingénieur.

Je réserve un remerciement chaleureux à Paul qui m'a toujours amicalement assisté lors de mes premiers pas au MEB.

Je remercie Claire pour son assistance technique aux essais mécaniques, pour son aide au quotidien, sa douceur et pour la petite touche de féminité qu'elle apporte à l'équipe MPI.

Je remercie Gilles Blanc pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de métallographie et pour ses conseils toujours avisés.

Je tiens également à remercier Pierrette pour son assistance sans faille et sa disponibilité qui m'ont permises de gérer au quotidien les aléas bureaucratiques et administratifs, toujours avec le sourire.

Merci à l'atelier pour tout le travail réalisé au cours de cette thèse, pour la mise en œuvre des différents montages et de toutes les éprouvettes.

J'adresse un remerciement tout particulier avec toute mon affection et ma reconnaissance à Mialy, mon fidèle colocataire du bureau J2-03, qui m'a supportée et soutenue tout au long de ces trois années.

Je n'oublie pas Tous ceux - chercheurs, techniciens, doctorants - qui au cours de mon parcours à l'école ont su créer une ambiance agréable et ainsi contribuer au bon déroulement de ce travail, je les en remercie vivement.

Je voudrais maintenant remercier mes parents, sans qui, déjà, je ne serais pas là et surtout parce qu'ils sont toujours présents pour m'épauler dans les moments difficiles et pour partager les moments de bonheur. Je ne pourrais jamais oublier le soutien et l'aide des personnes qui me sont chères, ma sœur, Louis, Steph, Marine et Mailys. Je les remercie pour leur disponibilité, leur écoute, leurs encouragements généreux et leur confiance en moi. Ils me sont très précieux.

Enfin, je remercie tous ceux que je n'ai pas cités mais que je n'oublie pas.

INTRODUCTION

Les structures aéronautiques en alliages légers sont soumises, au cours de leur vie, à une variété d'environnements et de sollicitations mécaniques susceptibles de provoquer l'apparition de multiples modes d'endommagement et de ruine. L'extension de la durée de vie des structures doit se faire tout en garantissant un niveau de sûreté constant, voire croissant. La gestion et la maintenance des flottes vieillissantes conduisent donc à étudier précisément les **effets de la corrosion sur la tenue mécanique des structures en alliages d'aluminium**.

D'un point de vue **mécanique**, une bonne connaissance des vitesses de propagation des fissures en fatigue et une modélisation avancée des sollicitations en service permettent d'introduire la notion de **tolérance à l'endommagement** dans le dimensionnement et la surveillance des structures. Pour la **corrosion**, la démarche actuelle consiste à remplacer ou réparer systématiquement tout composant affecté par la corrosion. Ceci conduit à des programmes de surveillance calendaires pour la corrosion, alors que la tolérance aux dommages est évaluée en fonction du nombre de cycles de vol. Il n'y a pas de programme de surveillance commun entre fatigue et corrosion.

Pour les flottes vieillissantes, la probabilité pour qu'un défaut de corrosion soit associé à un dommage mécanique augmente avec la durée de vie. L'avion a pu accumuler des défauts de corrosion au cours de sa vie en service qui vont influencer sur ses propriétés mécaniques résiduelles avec un facteur qui dépend de la synergie entre les dommages électrochimiques et les sollicitations mécaniques.

Un exemple reconnu d'une rupture par couplage milieu/sollicitation mécanique est l'accident de l'Aloha Airlines en 1988 (Figure 1), pour lequel la rupture fut attribuée à la propagation et à la coalescence de multiples sites endommagés à partir des rivets. La partie supérieure de l'avion s'est littéralement déchirée entre les zones endommagées.



Figure 1 : Accident de l'Aloha Airlines en 1988, sur un Boeing 737 assurant des vols régionaux entre Hilo et Honolulu, après 19 ans de service, 35493 heures de vols et 89090 cycles de vol.

Le 2024 est un alliage utilisé depuis plus de 30 ans dans l'industrie aéronautique, notamment pour sa bonne résistance en fatigue. Il a été très étudié de ce point de vue, mais également de celui de sa résistance à la corrosion car il présente une sensibilité notable à la corrosion localisée, en particulier à la corrosion feuilletante lors d'essais accélérés en milieux très oxydants. Ces deux aspects ont naturellement conduit les auteurs à examiner son comportement en **fatigue corrosion**, le plus souvent sous l'angle de la nocivité mécanique de défauts de corrosion **étendus** ou du point de vue de la propagation de fissures en milieu corrosif dans le **régime de Paris**. On sait en revanche peu de choses sur l'évolution précoce des défauts de corrosion localisée soumis à des contraintes cycliques dans un environnement corrosif représentatif. La question de l'apparition de mécanismes **synergiques** de **fatigue corrosion** est en particulier mal cernée à l'heure actuelle.

Le terme de **fatigue corrosion** peut-être défini comme l'action **combinée** d'un **environnement agressif** et d'une **contrainte cyclique** conduisant à une rupture prématurée du métal par fissuration. Dans de nombreux cas, l'endommagement résulte de mécanismes couplés qui ne peuvent être modélisés comme la simple superposition d'endommagements d'origine mécanique et électrochimique.

La richesse des microstructures des alliages d'aluminium à durcissement structural les rend potentiellement sensibles à de nombreux mécanismes de corrosion localisée et d'endommagement. La sensibilité aux différentes formes de corrosion localisée est bien mise en évidence qualitativement par divers essais accélérés, mais l'évaluation quantitative des conséquences de la corrosion sur les propriétés mécaniques résiduelles reste à faire. Les mécanismes de fissuration par effets d'environnement peuvent être contrôlés par des phénomènes de surface ou, en volume, par des mécanismes de dissolution anodique ou de fragilisation par l'hydrogène. Le plus souvent ces différents mécanismes coexistent et leur importance respective évolue avec la profondeur de fissure. Le travail d'expertise sur ces défauts et de modélisation/prévision de leur évolution nécessite alors d'identifier le mode d'endommagement prédominant à un moment donné de leur progression.

La problématique principale de ce travail est d'étudier la **transition entre le défaut de corrosion localisée et la fissure de fatigue mécaniquement active**. En d'autres termes, l'objectif est de déterminer comment traiter les défauts de corrosion : doivent-ils être considérés comme de simples défauts géométriques ou faut-il prendre en compte un effet synergique fatigue/corrosion ? Pour simuler toute la gamme d'endommagement représentative de l'évolution du défaut de corrosion localisée au cours de sa vie, nous avons effectué des essais de fatigue corrosion à partir de différents types d'amorces de fissures. Nous avons utilisé des éprouvettes lisses pré-corrodés, des éprouvettes micro-entaillées et des éprouvettes de mécanique de la rupture (Figure 2).

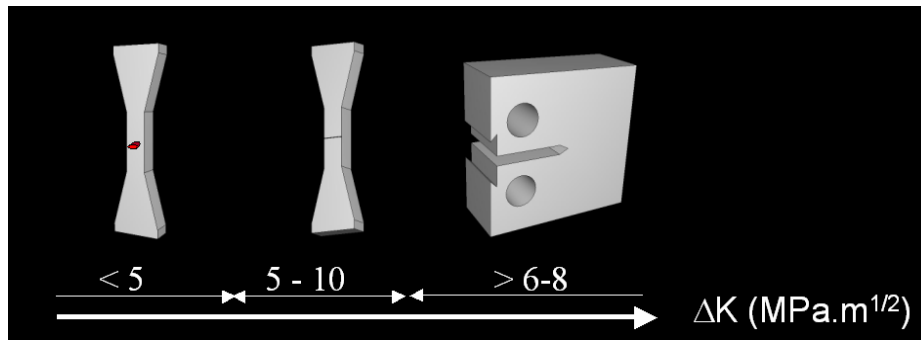


Figure 2 : Eprouvettes présentant les trois types d'amorces utilisées pour les essais de fatigue et de fatigue corrosion : lisses pré-corrodées, micro-entaillées et compactes de traction.

Les résultats de cette étude sont présentés et discutés en quatre chapitres, en introduisant un ingrédient à chaque étape :

- I. **Le matériau.** Le premier chapitre a pour but de présenter le matériau de l'étude : un alliage 2024 traité thermiquement à l'état T351. Il présente une caractérisation fine de la texture morphologique et de la précipitation intergranulaire.
- II. **Le couple matériau/milieu (corrosion localisée).** Dans le deuxième chapitre, la sensibilité de l'alliage à la corrosion localisée est présentée. Cet alliage est sensible à deux types de corrosion localisée : la piqûration et la corrosion intergranulaire. De multiples études existent sur la piqûration. La corrosion intergranulaire, beaucoup moins étudiée mais susceptible d'induire des défauts particulièrement sévères d'un point de vue mécanique est présentée en détail.
- III. **Le trio matériau/milieu/sollicitation mécanique monotone (corrosion sous contrainte).** Dans le troisième chapitre, l'effet de la contrainte sur la corrosion intergranulaire est détaillé grâce à des essais de traction lente instrumentés avec un suivi électrique. La transition entre les défauts de corrosion localisée et les fissures de corrosion sous contrainte est étudiée. La cinétique et les mécanismes mis en jeu sont déterminés.
- IV. **La fatigue corrosion.** Le quatrième et dernier chapitre examine les effets de la combinaison **matériau/milieu/sollicitation mécanique cyclique**. Les essais de fatigue corrosion sont décrits et les endommagements observés sont discutés en distinguant l'amorçage et le début de la propagation des fissures courtes de corrosion intergranulaire d'une part, la propagation des

fissures longues transgranulaires de fatigue d'autre part, ainsi que les transitions entre ces deux modes.

Dans ce travail, un grand nombre de modes d'endommagement ont été rencontrés, tous fortement liés à la microstructure et aux caractéristiques métallurgiques fines de l'alliage étudié. Ceci conduit à considérer l'effet de chaque caractéristique microstructurale de l'alliage sur des modes d'endommagement différents. Nous avons donc choisi d'en rendre compte de manière relativement indépendante dans chaque chapitre, notamment pour ce qui concerne les parties bibliographiques. La conclusion générale fournit une synthèse des effets observés et des mécanismes proposés et donne les perspectives de ce travail.

CHAPITRE I

PRESENTATION DE L'ALLIAGE 2024-T351

SOMMAIRE

INTRODUCTION	15
1 Propriétés du matériau	17
2 Durcissement structural	19
2.1 Mise en forme	21
2.1.1 Coulée	21
2.1.2 Homogénéisation	21
2.1.3 Laminage	21
2.2 Traitement thermique	23
2.2.1 Mise en solution	23
2.2.2 Trempe	23
2.2.3 Revenu	25
3 Microstructure	29
3.1 Précipitation intragranulaire	31
3.2 Précipitation intergranulaire	33
CONCLUSION	37

INTRODUCTION

Ce chapitre constitue la première étape de la démarche suivie pour étudier l'effet d'un milieu corrosif sur la tenue mécanique de l'alliage 2024-T351, depuis la corrosion de surface jusqu'à la fatigue corrosion. Il a pour but de **présenter le matériau de l'étude** : un alliage commercial d'aluminium 2024 traité thermiquement à l'état T351. La sensibilité à la corrosion localisée (Chapitre II), à la corrosion sous contrainte (Chapitre III) et à la fatigue corrosion (Chapitre IV) sont fortement dépendantes de la microstructure de l'alliage. D'infimes modifications de la morphologie des grains et/ou de l'état de précipitation ont d'importantes répercussions sur l'endommagement.

La problématique de ce chapitre est centrée autour de deux points :

- 1) **Caractériser la texture morphologique spécifique de la tôle qui nous est fournie ;**
- 2) **Déterminer l'état de durcissement structural de l'alliage 2024-T351, c'est à dire caractériser la précipitation intragranulaire et intergranulaire présente dans cet alliage dans cet état thermique.**

Dans ce chapitre, les **propriétés du matériau** sont rapidement rappelées avant de mettre l'accent sur la caractérisation de la **texture morphologique**, de l'**état de durcissement** structural et de la **précipitation intergranulaire**.

1 Propriétés du matériau

L'alliage 2024 est un alliage à durcissement structural. Il nous a été fourni sous forme d'une **tôle forte de 50 mm d'épaisseur** par CORUS. Sa composition chimique est donnée dans le tableau I-1 qui présente les spécifications extraites de la norme NF EN 573, les analyses du fournisseur et les analyses effectuées à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne dès réception de la tôle, par spectrométrie d'émission à étincelles. Avec la précision de la technique utilisée, **aucun gradient de composition chimique dans l'épaisseur de la tôle n'a été mis en évidence**. Les valeurs dans le tableau I-1 correspondent à la moyenne de toutes les mesures effectuées.

Tableau I-1 : Composition chimique de l'alliage 2024.

%	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti
Norme	3.8-4.9	1.2-1.8	≤ 0.5	≤ 0.5	0.3-0.9	≤ 0.1	≤ 0.25	≤ 0.015
CORUS	4.464	1.436	0.057	0.129	0.602	0	0.021	0.0297
EMSE	4.15	1.425	0.062	0.11	0.62	0.02	0.07	0.035

Les caractéristiques mécaniques - limite d'élasticité ($R_{p^{0.2}}$ en MPa), résistance à la traction (R_M en MPa) et allongement à rupture (A en %) - du 2024-T351 sont consignées dans le tableau I-2 en fonction de la direction de sollicitation. L'effet de la texture morphologique sur les propriétés mécaniques est très important. L'alliage possède des propriétés beaucoup plus faibles lorsqu'il est sollicité dans le sens **travers court**. C'est dans ce sens, le plus défavorable, que tous les essais (traction et fatigue) ont été réalisés.

Tableau I-2 : Propriétés mécaniques de l'alliage 2024 en fonction de la direction de sollicitation.

	T_C			T_L			L		
	R_{p^{0.2}}	R_M	A	R_{p^{0.2}}	R_M	A	R_{p^{0.2}}	R_M	A
Norme	270	380	4	300	428	9	329	430	12
CORUS	308.3	443	8.4	315	462.5	17	357	456.3	21.1
EMSE	317	468	9.1						

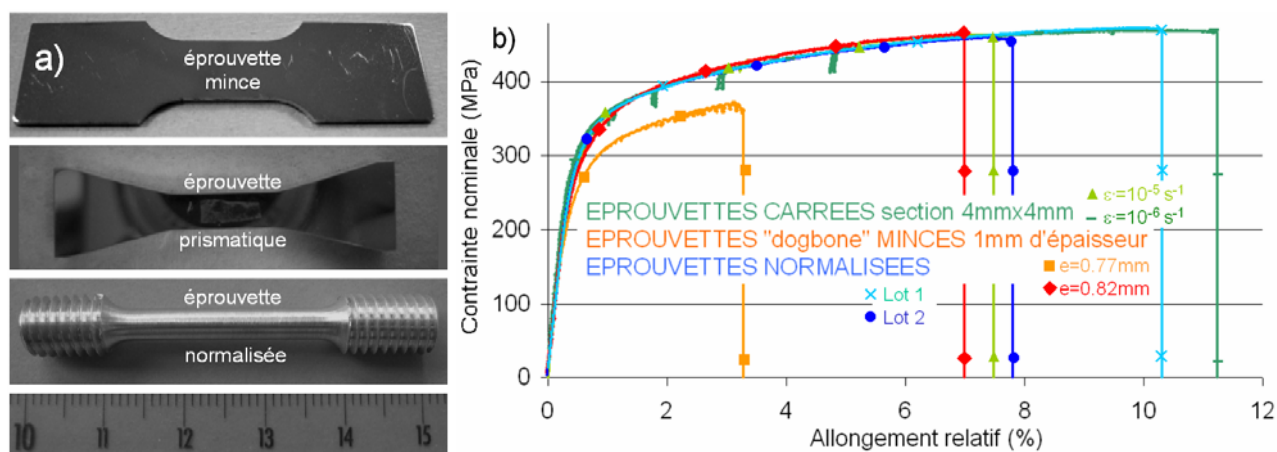


Figure I-1 : a) Géométrie des éprouvettes ; b) Courbes de traction à l'air sur éprouvettes prismatiques à section carrée utilisées pour les essais de corrosion sous contrainte et de fatigue corrosion, sur éprouvettes minces et sur éprouvettes normalisées.

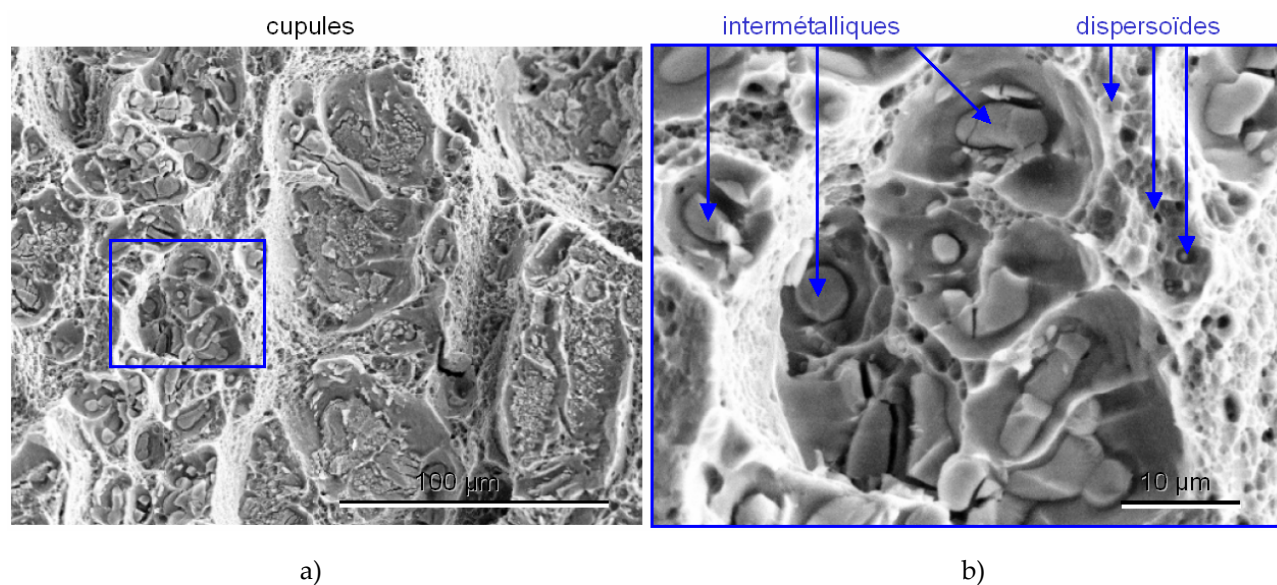


Figure I-2 : Faciès de rupture représentatif de la rupture ductile de l'alliage 2024-T351 à l'air a) avec présence de cupules ; b) les cupules se forment autour des particules intermétalliques de quelques microns et des dispersoïdes de quelques centaines de nanomètres.

Plusieurs géométries d'éprouvettes ont été utilisées dans cette étude : des éprouvettes normalisées, des éprouvettes prismatiques à section carrée utilisées pour les essais de corrosion sous contrainte et de fatigue corrosion et des éprouvettes minces utilisées pour observer le faciès après immersion et pour les essais de chargements en hydrogène (Figure I-1a). Des essais de traction à l'air ont été conduits sur chaque type d'éprouvette. Les courbes sont présentées sur la figure I-1b. Il convient de noter que toutes les propriétés mécaniques sont conservées sauf l'allongement. Il faudra tenir compte de cette variation dans l'interprétation des résultats. Les valeurs dans le tableau I-2 correspondent à la moyenne de tous les essais effectués.

La rupture du 2024-T351 à l'air est ductile avec présence de cupules sur le faciès (Figure I-2).

De part sa bonne tenue en fatigue et sa grande tolérance aux dommages (Chapitre IV), l'alliage 2024 est un des alliages les plus couramment utilisé en aéronautique. Sous forme de tôles minces plaquées, il constitue la peau du fuselage. Sous forme de tôles plus épaisses, il est utilisé pour la voilure et les raidisseurs intrados de l'aile.

Cette étude se focalise sur la caractérisation d'une tôle épaisse (50 mm) de 2024-T351, dans laquelle sont usinées des pièces massives.

2 Durcissement structural

La gamme de fabrication de l'alliage 2024-T351 peut être scindée en deux phases : la **mise en forme** et le **traitement thermique** de durcissement structural. Cette gamme de fabrication confère à l'alliage 2024 une macrostructure et une microstructure qui sont caractéristiques des alliages commerciaux d'aluminium à durcissement structural. Toutes les étapes sont décrites ci-après.

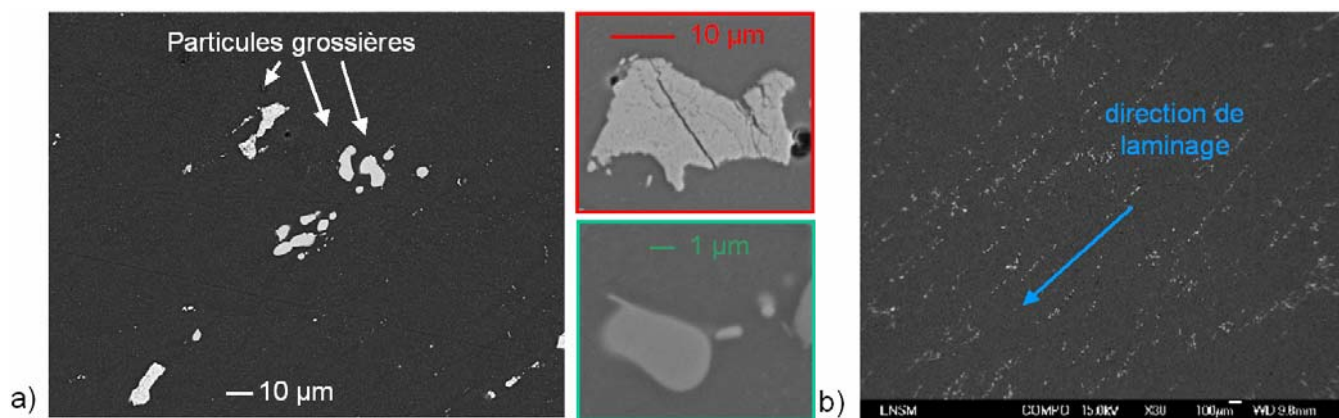


Figure I-3 : a) Particules intermétalliques grossières formées lors de la solidification ; b) Fragmentation et redistribution de ces particules dans la direction de laminage (photo en MEB-FEG : Field Emission Gun sur échantillon poli).

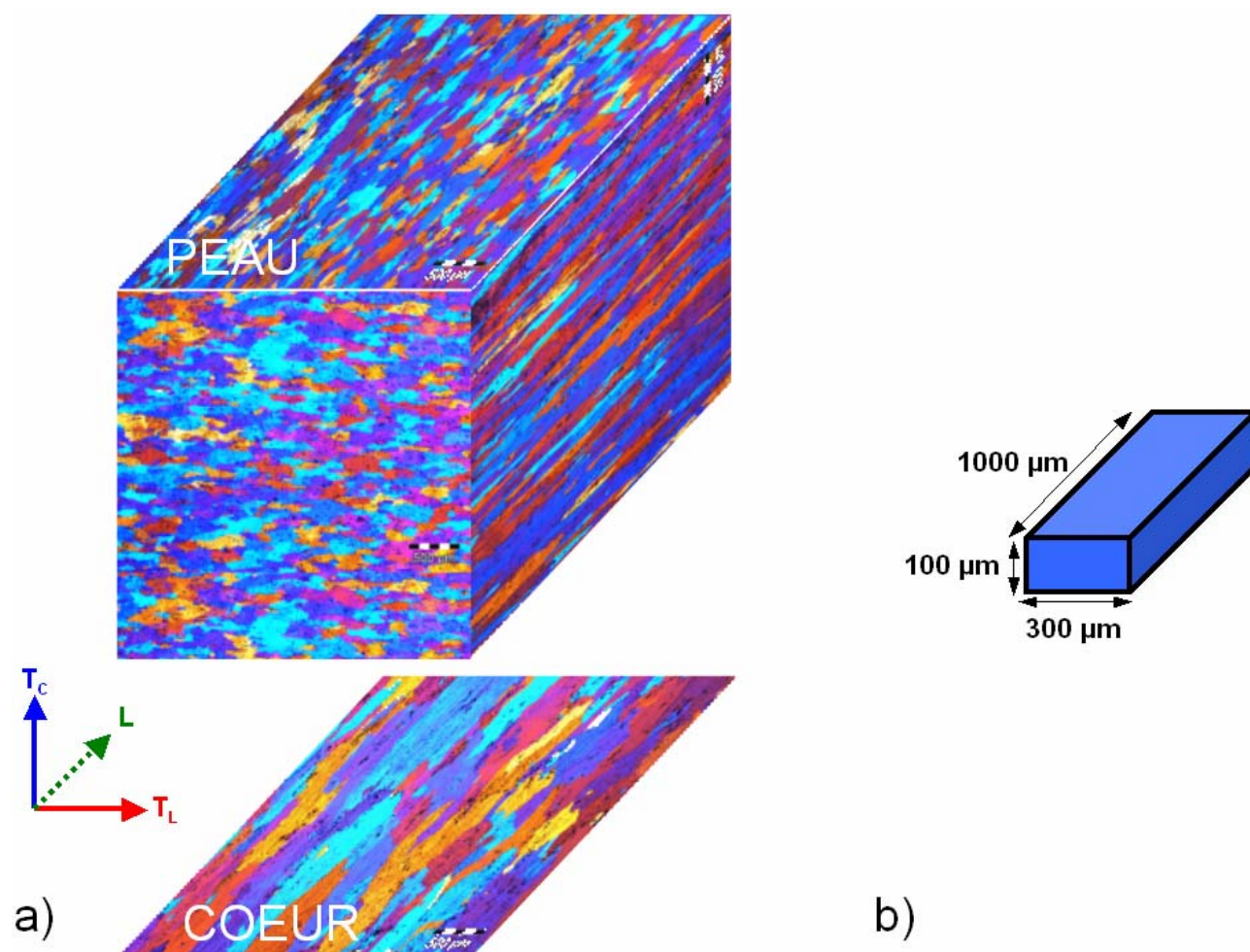


Figure I-4 : a) Texture morphologique de l'alliage 2024-T351, révélée en micrographie optique suite à une oxydation anodique, b) dimensions caractéristiques d'un grain.

2.1 Mise en forme

2.1.1 Coulée

Les constituants de l'alliage sont mélangés dans un four, vers 700°C, puis coulés verticalement en continu sous forme d'une plaque. Des hétérogénéités structurales et chimiques se forment lors de la solidification : les atomes de soluté dont la solubilité dans l'aluminium à l'état solide est plus faible qu'à l'état liquide sont rejetés en avant du front de solidification. Il se forme alors des dendrites d'aluminium pauvres en atomes de soluté et entre les dendrites, un mélange eutectique très riche en atomes de soluté. Ces phases eutectiques sont à l'origine de la formation de **particules grossières** indésirables (Figure I-3a), qui ne pourront être remises en solution par la suite.

2.1.2 Homogénéisation

Afin d'homogénéiser la solution solide, la plaque est portée entre 475 et 495°C pendant 20 h. Les particules intermétalliques grossières formées pendant la solidification sont insolubles à cette température, mais les hétérogénéités macroscopiques de composition sont éliminées.

2.1.3 Laminage

La plaque peut ensuite être laminée à chaud puis éventuellement à froid pour atteindre l'épaisseur désirée (50 mm pour la tôle de notre étude). Cette opération fragmente et distord les grains, **les particules intermétalliques grossières sont cassées et redistribuées dans la direction de laminage** (Figure I-3b). Après cette étape, l'alliage présente une **structure fibrée** fortement anisotrope, **constituée de gros grains aplatis et étirés dans la direction de laminage** (Figure I-4). Nous avons observé cette microstructure fibrée après oxydation anodique dans une solution eau (99%)–HBF₄(1%) pendant 40 s sous une tension de 20 V. Ce traitement permet de former une couche épitaxiale qui, observée à l'aide d'une lumière polarisée, met en évidence les différences d'orientation cristallographique des cristaux. **Nous avons constaté un gradient de la taille des grains dans l'épaisseur de la tôle.** Après avoir établi un profil sur les faces (T_c, T_L) et (T_c, L) (Figure I-5), il apparaît que seule l'extrême peau (4 mm) est affectée et a une taille de grains beaucoup plus petite. Ce facteur de forme des grains, différent dans l'épaisseur de la tôle, est important pour le comportement en corrosion intergranulaire de l'alliage et sera à nouveau évoqué dans le chapitre II [Robinson, 1998].

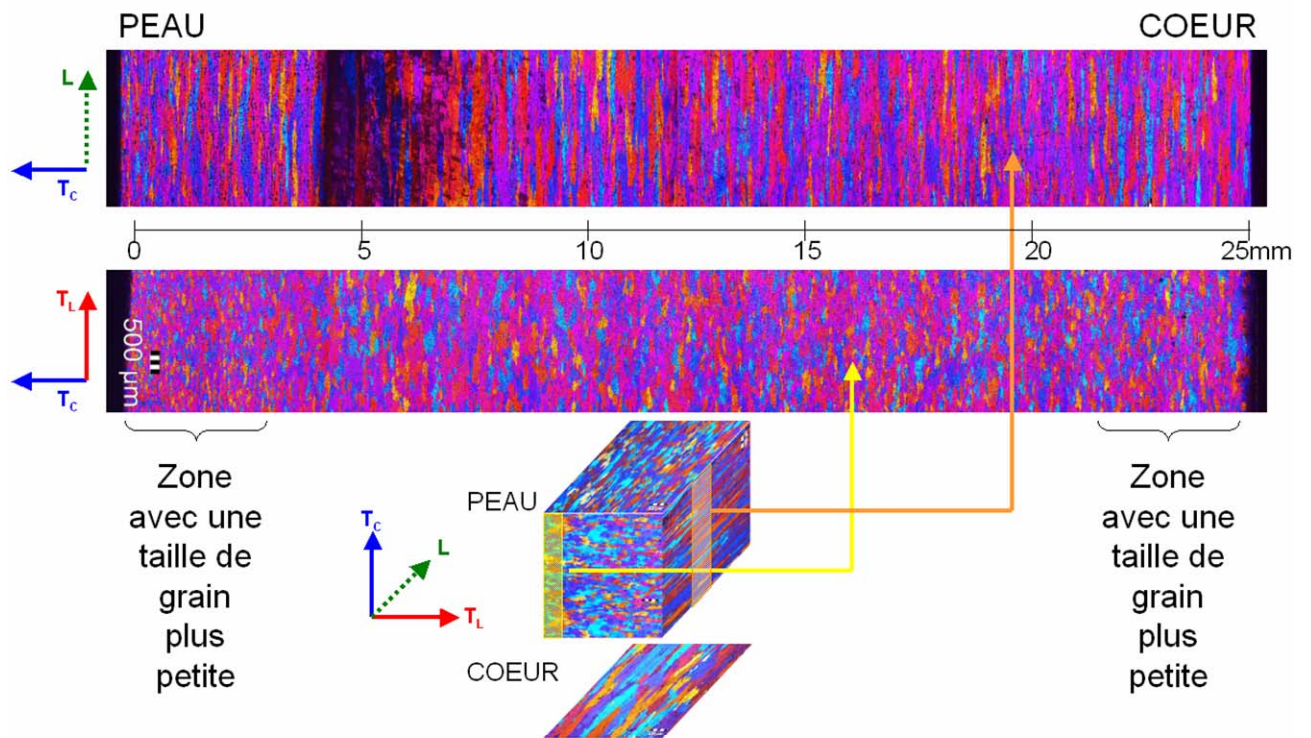


Figure I-5: Profil de texture morphologique dans l'épaisseur de la tôle.

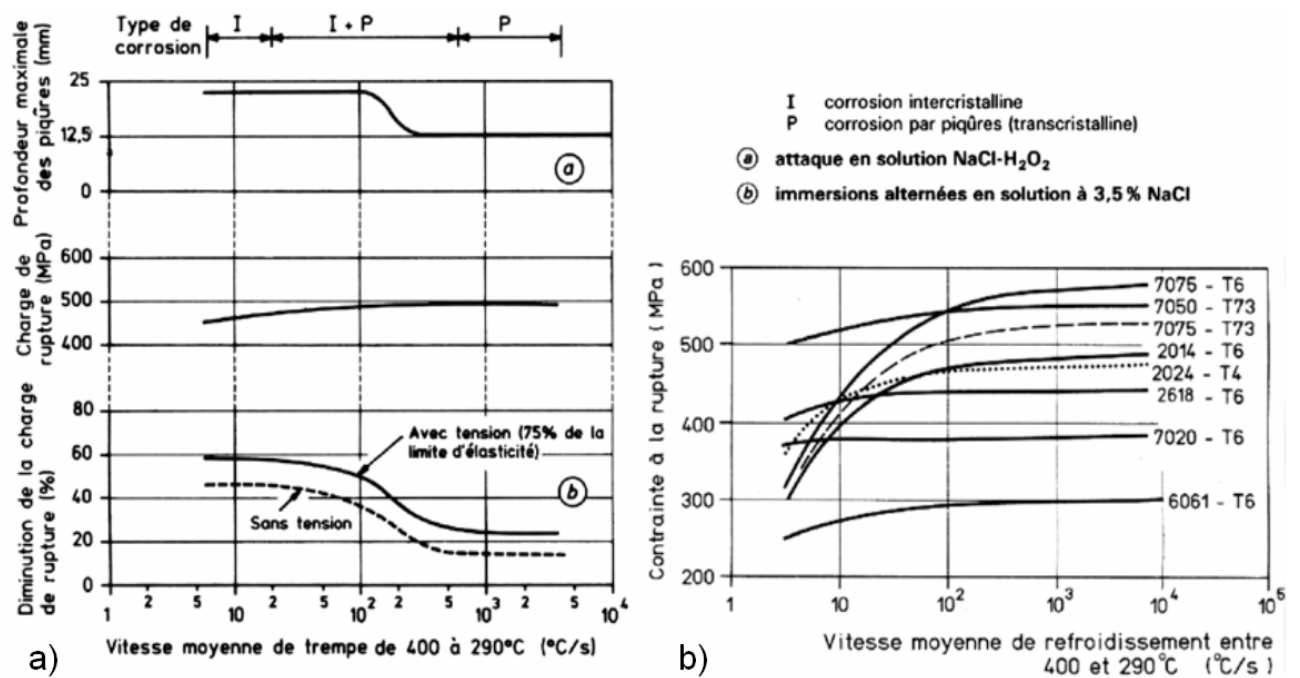


Figure I-6 : Influence de la vitesse moyenne de refroidissement durant la trempe sur les propriétés mécaniques : a) pour le 2024 ; b) pour le 2024 comparé aux autres familles d'alliages d'aluminium [Develay, 1986] [Develay, 1992].

La texture morphologique est particulièrement importante pour la cinétique de propagation de la corrosion localisée, en particulier de la corrosion intergranulaire.

Notre étude se focalise sur le matériau au cœur de la tôle où la taille de grains varie peu. Le matériau est sollicité dans le sens travers court. Dans la suite, nous présentons le traitement thermique T351 dans lequel se trouve l'alliage et qui est à l'origine de sa microstructure.

2.2 Traitement thermique

Cette seconde phase comprend le traitement thermique spécifique final qui conduit au durcissement structural par précipitation et confère à l'alliage ses propriétés mécaniques. Cette phase se divise en trois étapes : la **mise en solution**, la **trempe** et le **revenu**.

2.2.1 Mise en solution

L'alliage est tout d'abord mis en solution à haute température (ici $495^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) pendant une durée suffisante (2 à 4 h, selon l'épaisseur de la tôle), pour mettre en solution solide le plus grand nombre possible d'éléments durcissants. On obtient une **solution solide homogène**.

2.2.2 Trempe

Ensuite, l'alliage est trempé dans le but de maintenir à température ambiante la **solution solide homogène** obtenue à la fin de la mise en solution, mais qui se trouve alors **sursaturée en lacunes et en atomes de solutés**. L'étape de trempe influe sur les caractéristiques mécaniques et sur la sensibilité à la corrosion de l'alliage (Figure I-6). Une vitesse de trempe inférieure à $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sensibilise l'alliage à la corrosion intergranulaire et diminue sa résistance mécanique. En effet, lorsque la vitesse est trop lente (par exemple au cœur d'une tôle épaisse), le cuivre a le temps de diffuser et de précipiter aux joints de grains sous forme de précipités stables Al_2Cu , diminuant de ce fait la précipitation intragranulaire durcissante et sensibilisant les joints de grains à la corrosion.

Le traitement TX51, opération de détensionnement par déformation plastique de l'ordre de 2%, permet de réduire les contraintes résiduelles induites par la trempe et permet également de rendre la précipitation ultérieure plus homogène en générant des dislocations, sites privilégiés de germination des précipités. Ainsi, la tôle est dans un état de stabilité dimensionnelle remarquable permettant l'usinage de structures intégrales dans la masse.

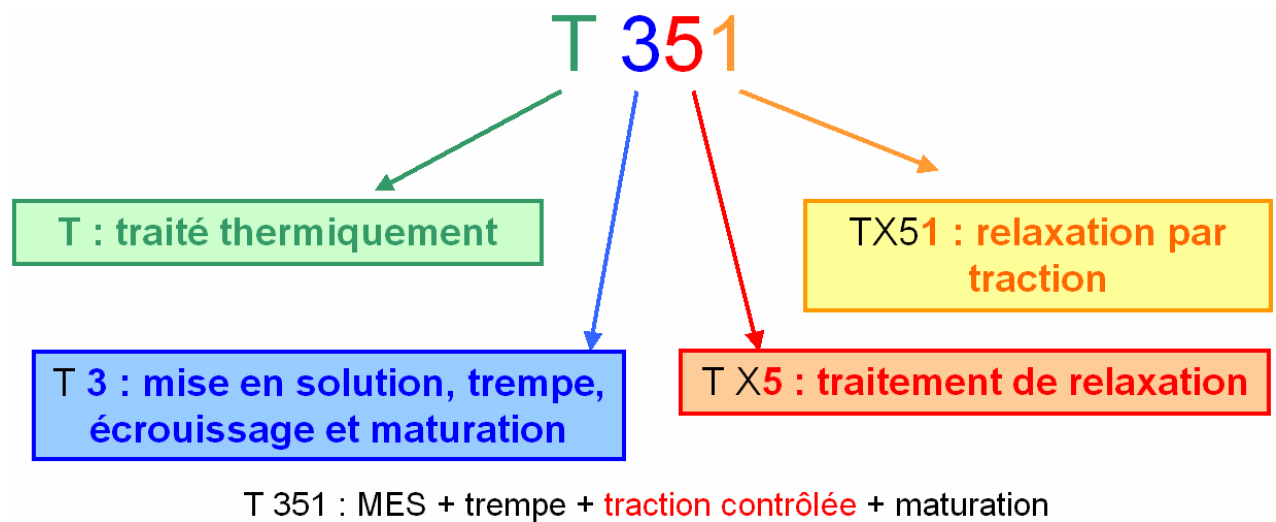


Figure I-7 : Schéma récapitulatif de l'état thermique de l'alliage 2024.

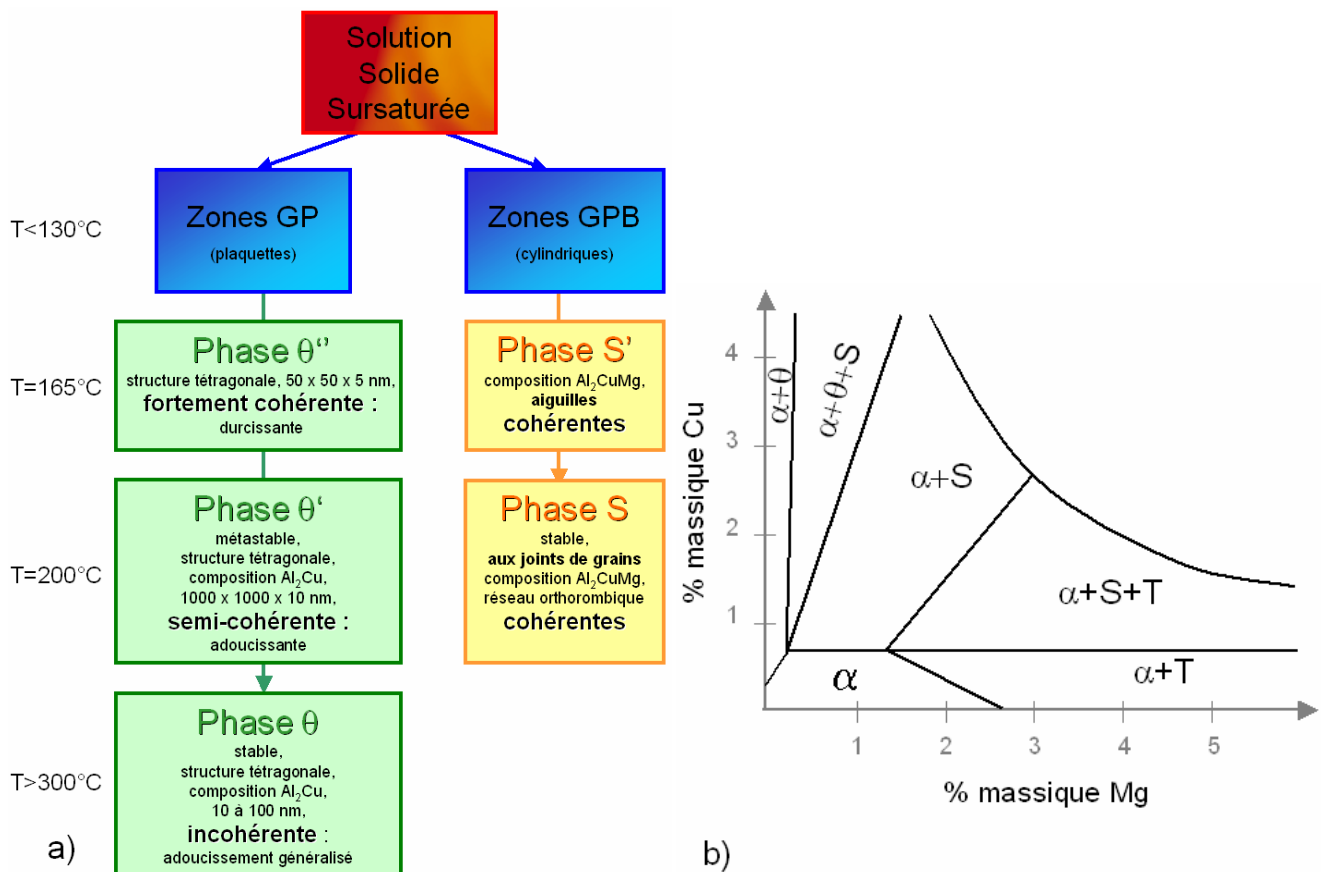


Figure I-8 : a) Séquence de précipitation des alliages à durcissement structural : Al-Cu à gauche et Al-Cu-Mg à droite d'après [Dubost, 1991] ; b) Diagramme de phase du système Al-Cu-Mg à 190°C d'après [Ringer, 2000].

2.2.3 Revenu

L'étape fondamentale du durcissement structural consiste finalement en un vieillissement naturel à température ambiante (maturation) ou un vieillissement artificiel (revenu à une température comprise entre 120 et 170°C).

L'alliage de l'étude se trouve dans l'état thermique **T351**, il a subi une **mise en solution** séparée, une **trempe**, un **détensionnement** par traction et une **maturation** (Figure I-7).

L'état de précipitation de l'alliage 2024 consécutif aux différents types de revenu est détaillé par la suite.

2.2.3.1 Séquence de précipitation

Le 2024 est durci par une précipitation mixte des phases θ : Al_2Cu et S : Al_2CuMg (Figure I-8). Les précipités de phase θ se présentent sous la forme de plaquettes tandis que les précipités de phase S se présentent sous la forme d'aiguilles. Cet alliage contient également du manganèse qui forme des précipités $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ qui participent au durcissement de l'alliage.

2.2.3.2 Evolution du durcissement lors du traitement thermique

Le durcissement des alliages Al-Cu-Mg lors d'un revenu se fait en trois étapes (Figure I-9) :

- une augmentation rapide de la dureté (1) : cette première étape très rapide dure environ une minute pour un revenu de 100 à 240°C et conduit à 50-70% du durcissement maximal de l'alliage.
- un plateau (2) : la dureté n'évolue pas pendant une centaine d'heures de maintien à 150°C.
- une nouvelle augmentation de la dureté, après quelques centaines d'heures à 150°C (3) : deuxième étape du durcissement jusqu'au pic.

L'évolution de la dureté d'un alliage Al-1.1%Cu-1.7%Mg mis en solution à 525°C, trempé à l'eau, en fonction de la durée du revenu à 150°C est présentée sur la figure I-9 [Ringer, 2000].

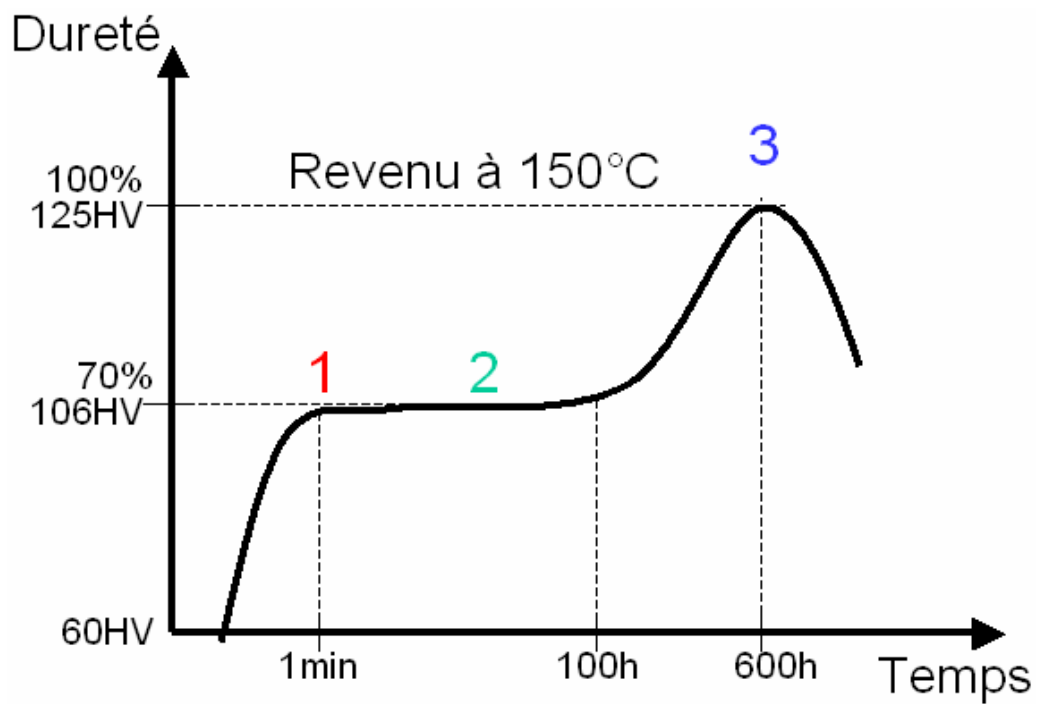


Figure I-9 : Evolution de la dureté d'un alliage Al-1.1%Cu-1.7%Mg mis en solution à 525°C, trempé à l'eau, en fonction de la durée du revenu à 150°C [Ringer, 2000].

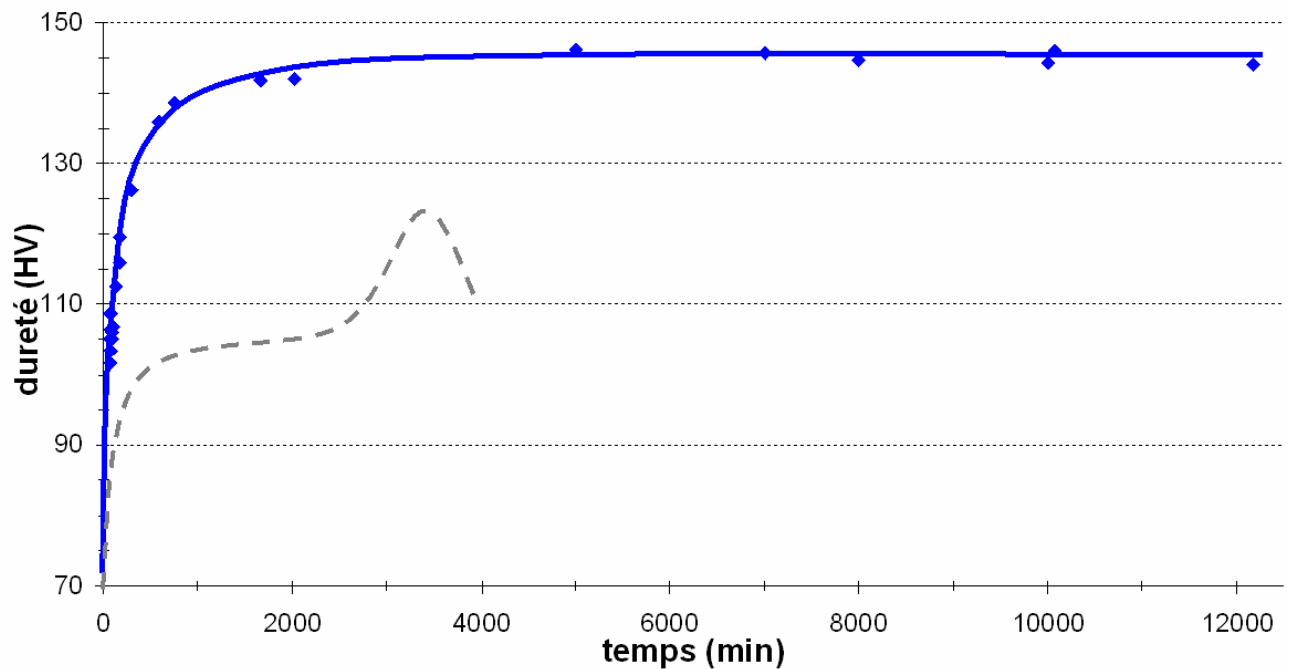


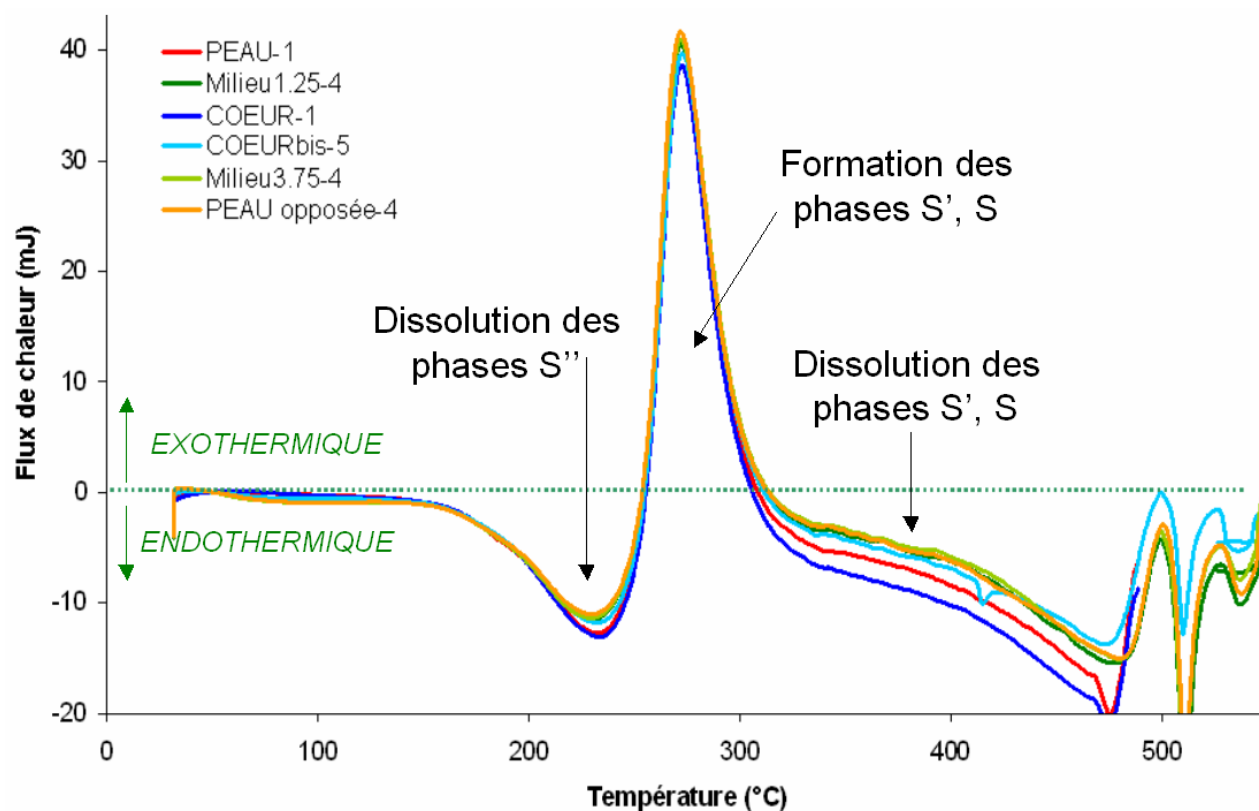
Figure I-10 : Evolution de la dureté en fonction de la durée de la maturation mesurée expérimentalement après une mise en solution d'1 h à 490°C suivi d'une trempe à l'eau (courbe bleue). La courbe de l'alliage Al-1.1%Cu-1.7%Mg présentée sur la figure I-9 est rappelée en pointillés.

D'après la bibliographie, il semble difficile de statuer sur les mécanismes précis de durcissement (Tableau I-3). Il était communément admis que la première augmentation rapide de la dureté (1) correspondait à la précipitation des zones GPB (Guinier Preston Bagaryatsky) et que la deuxième augmentation (3) correspondait aux phases S [Zahra, 1998] [Sun, 1996]. Cependant avec le développement de nouvelles techniques d'analyses (APFIM : Atom Probe Field Ion Microscopy, 3DAP : three Dimensional Atom Probe), certains parlent d'interactions atomes de solutés-dislocations (ségrégation d'atomes de Mg et de Cu sur les dislocations) [Nagai, 2001], d'autres parlent de clusters Mg-Cu et rapprochent le mécanisme d'un durcissement par solution solide qui pourrait être appliqué à de nombreux alliages de la famille des Al-Cu-Mg [Ringer, 2000] [Dlubek, 1998].

Tableau I-3 : Etat de l'art concernant l'origine du durcissement du 2024 (RX : Rayons X ; AED : Analyse Enthalpique Différentielle ; HRTEM : Microscopie Électronique en Transmission à Haute Résolution ; TEP : Thermoelectric Power, EDS : Spectrométrie à Dispersion en Energie).

Source	Moyens	1	2	3
[Zahra, 1998] [Sun, 1996], Silcock, Bagaryatsky, Ratchev	RX, AED, HRTEM, TEP, EDS	Précipitation homogène des zones GPB , (précipitation hétérogène de phase S'' , S')		Germination et croissance des phases S
[Ringer, 2000], [Dlubek, 1998]	MET, APFIM, HRTEM	Co-cluster de Mg-Cu. Pas de zones GPB	Aucune structure	Zones GPB. Pas de S''
[Nagai, 2001]	3DAP- APFIM	Interactions atomes de soluté-dislocations (durcissement par solution solide)	Précipitation de S , co-cluster Cu-Mg	Zones GPB. Zone dénudée en précipités aux joints de grains.

Dans notre cas, l'alliage est dans l'état T351, c'est à dire qu'il n'a subi aucun revenu, juste une maturation à température ambiante. On se situe donc après l'étape 1. Nous avons mesuré l'évolution de la dureté après une mise en solution d'1 h à 490°C suivie d'une trempe à l'eau pendant la maturation à température ambiante (Figure I-10). La courbe de l'alliage Al-1.1%Cu-1.7%Mg est rappelée en pointillés. L'alliage utilisé pour cette étude est sensiblement plus dur, ceci est dû à la différence de composition chimique, notamment en cuivre et à la présence d'impuretés dans l'alliage commercial.



a)

Échantillon	Température (°C)	Enthalpie de la réaction (J/g)
Peau	272.1	15.43
Peau opposée	271.9	16.49
Milieu 1.25	272.1	16.26
Milieu 3.75	272.1	16.42
Cœur	272.4	14.24
Cœur bis	272.75	15.58

b)

Figure I-11 : a) Thermogrammes de l'alliage 2024-T351 en AED pour des échantillons prélevés en différents endroits de l'épaisseur de la tôle ; b) Température et enthalpie de la précipitation des phases S' et S déterminées à partir du thermogramme.

2.2.3.3 Etat de précipitation

L'état de précipitation de l'alliage 2024-T351 a été caractérisé grâce à l'Analyse Enthalpique Différentielle (AED ou Differential Scanning Calorimetry : DSC) sur toute l'épaisseur de la tôle. Cette analyse permet de déterminer la précipitation présente dans l'alliage et le potentiel de précipitation de l'alliage, c'est à dire les précipités encore susceptibles de se former au cours de traitements thermiques ultérieurs. L'analyse a été réalisée entre 20 et 540°C avec une vitesse de balayage de 20°C/min à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne avec un appareil TG-DSC 111 « gas sweeping circuit » Setaram. Les échantillons utilisés sont des cylindres de 3 mm de diamètre sur 10 mm de long, polis de manière à ajuster leur masse à 200 mg, puis rincés à l'éthanol. La référence est un aluminium pur 99.99% élaboré à l'Ecole des Mines et préparé dans les mêmes conditions que l'échantillon à analyser.

Dans l'état T351, le thermogramme présente deux pics de dissolution et un pic de précipitation. En comparant les thermogrammes à ceux de la littérature, chacun des pics a pu être associé à la transformation d'une phase : le premier pic endothermique correspond à la dissolution des phases S'', puis le pic exothermique à 272°C à la précipitation des phases S' et S et enfin le second pic endothermique à la dissolution de ces phases. Différentes analyses réalisées sur des échantillons prélevés en différents points de l'épaisseur (en peau, à 1.25 mm de la peau, au milieu, à 1.25 mm de la peau opposée et en peau opposée) **n'ont pas mis en évidence de gradient de précipitation dans l'épaisseur** (Figure I-11).

3 Microstructure

Différents types de particules ont pu être identifiés dans la tôle de l'étude. La **précipitation dans la matrice** est tout d'abord présentée avant de s'intéresser en particulier à la **précipitation intergranulaire**. La microstructure est très importante pour la tenue à la corrosion localisée (Chapitre II). En effet, certaines particules peuvent être à l'origine de piqûres et la microstructure aux joints de grains sera particulièrement intéressante dans l'étude de la corrosion intergranulaire.

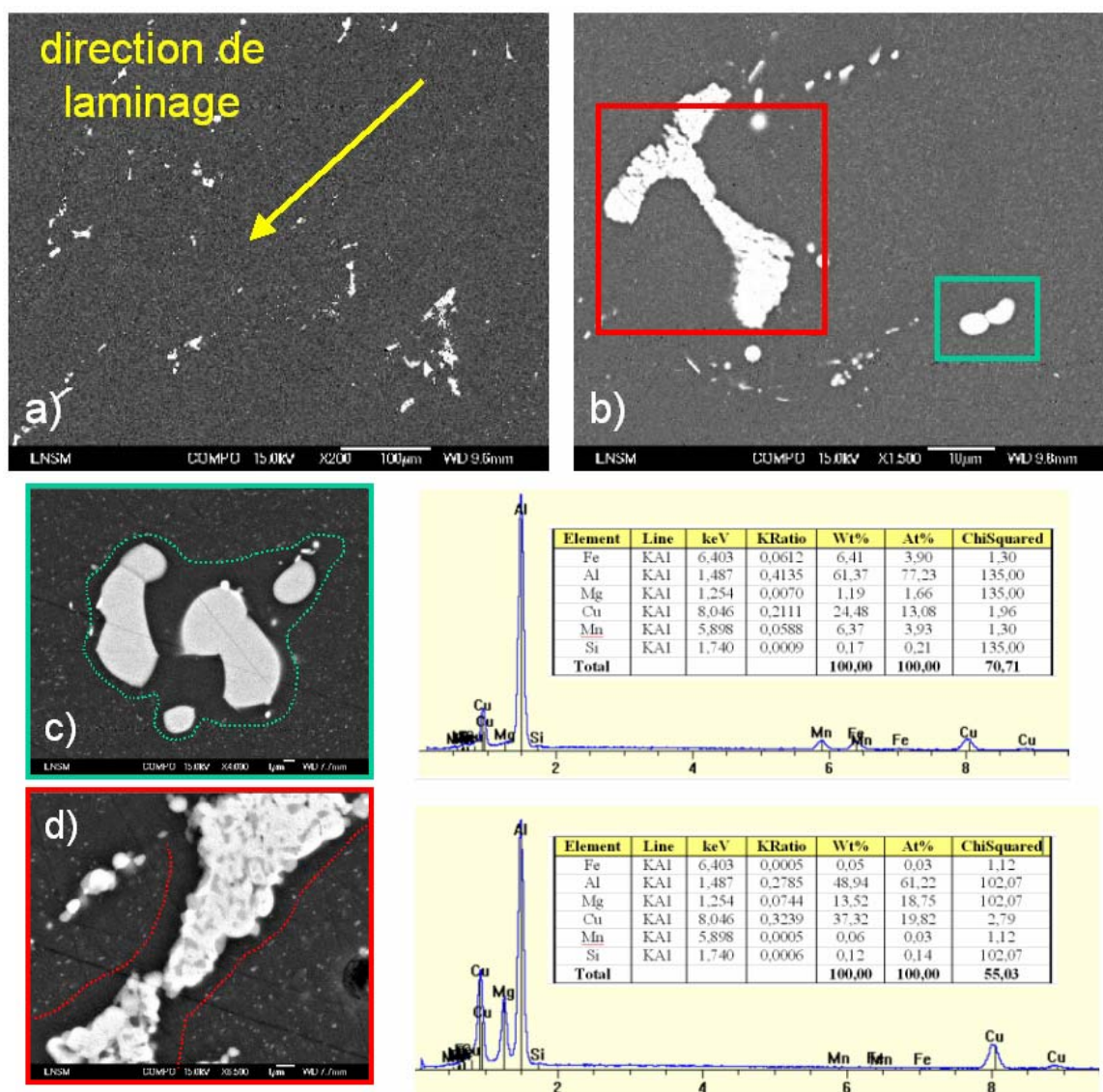


Figure I-12 : Particules intermétalliques grossières formées pendant la solidification (a-d : micrographies en MEB-FEG sur échantillon poli, e-f : analyse chimique en EDX au FEG) : a) les particules sont alignées dans la direction de laminage ; b) il y a 2 types d'intermétalliques : c) des particules Al-Cu-Mg et d) des particules Al-Cu-Mn-Fe.

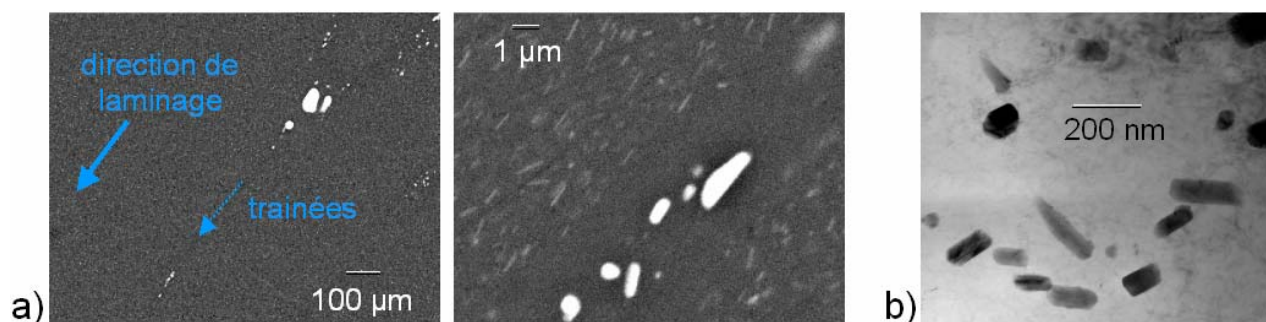


Figure I-13 : Précipitation intragranulaire a) en MEB-FEG et b) en MET.

Nous avons étudié la précipitation intragranulaire et intergranulaire sur des échantillons polis mécaniquement en MEB en électrons rétrodiffusés ce qui permet d'avoir un contraste chimique entre les différentes phases. Des observations en MET ont également été conduites sur un Philips CM 200. Des cylindres de 3 mm de diamètre ont été prélevés au cœur de la tôle avec l'axe dans le sens long. Des disques de 100 à 200 μm d'épaisseur ont été découpées à la scie à fil. Ils sont ensuite polis électrolytiquement dans un mélange 70 % méthanol / 30 % acide nitrique à -30°C sous une tension de 12 V dans un Struers TenuPol-5 avec un système de refroidissement Julabo F 83. Nous avons analysé les précipités par perte d'énergie des rayons X (EDX) en MEB et en MET. La taille du spot en MET que nous avons pu atteindre pour faire les analyses chimiques permettant un bon compromis entre la taille du spot, la durée de l'analyse et la dérive de l'échantillon est de l'ordre de 50 nm.

3.1 Précipitation intragranulaire

Concernant la précipitation intragranulaire, nous avons observé différents types de particules :

- les **particules intermétalliques grossières** provenant de la solidification :
 - o **Al-Cu-Mn-Fe, de forme irrégulière, de 10 à 30 μm** (Figure I-12d). De multiples compositions chimiques ont été proposées dans la littérature : $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3\text{Si}$ [Wei, 1998], $\text{Al}_6(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn})$, $\text{Al}_7\text{Fe}_2\text{Cu}$, $(\text{Al}, \text{Cu})_6\text{Mn}$ [Guillaumin, 1999];
 - o **Al-Cu-Mg, de forme arrondie, de 10 μm** (Figure I-12c).

Ces particules sont réparties selon des bandes qui suivent la direction de laminage (Figure I-12a), elles proviennent de la coulée et ont été fragmentées pendant les différentes passes de laminage.

- les **dispersoïdes** contenant **Al-Cu-Mn**. L'étude bibliographique fait état de la phase $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ [Ringer, 2000] [Nagai, 2001] [Zahra, 1998] [Sun, 1996] [Dlubek, 1998]. Cependant, la structure cristallographique de cette phase n'est pas clairement définie. Ces particules sont réparties de façon très hétérogène dans la matrice (Figure I-13) : on constate des zones libres de ces précipités autour des intermétalliques grossiers (en pointillés sur les Figures I-12c et I-12d).

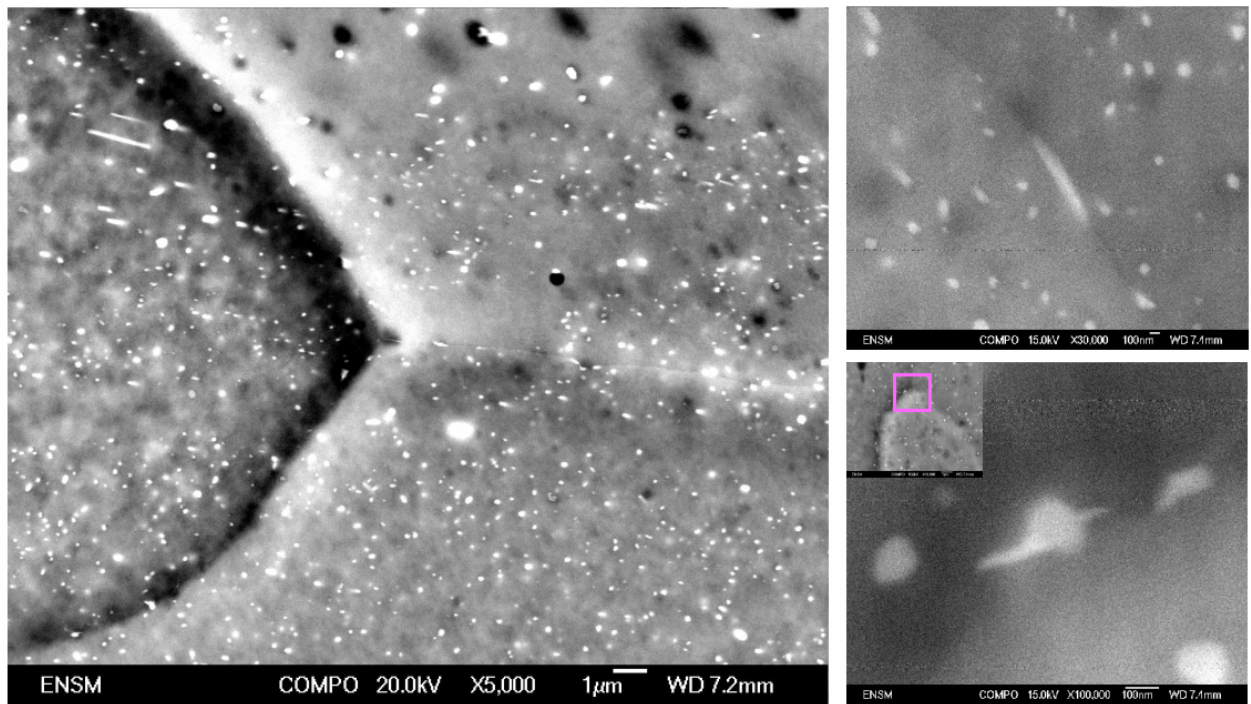


Figure I-14 : Joint de grains après polissage électrolytique (photo en MEB-FEG en électrons rétrodiffusés).

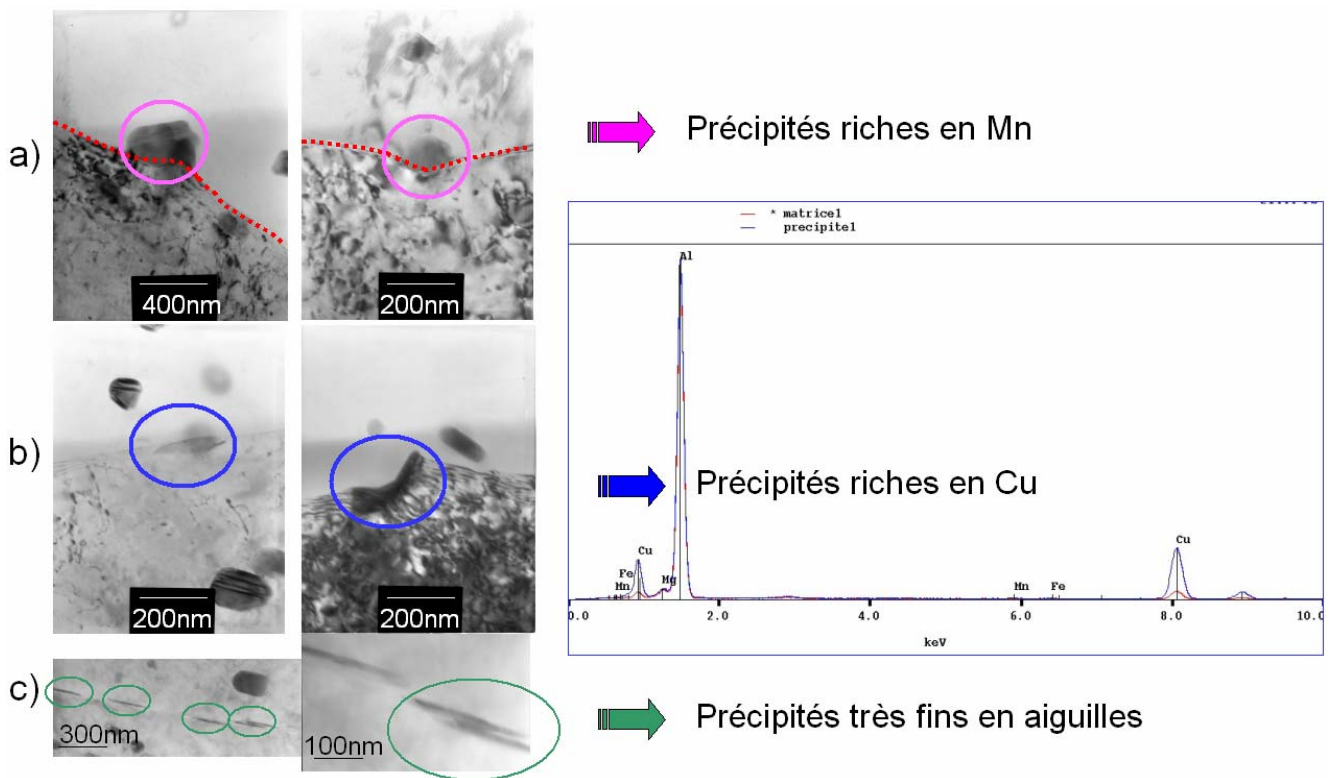


Figure I-15 : Photo en MET des précipités intergranulaires : a) dispersoïdes riches en Mn ; b) bâtonnets fins et allongés riche en Cu, c) aiguilles très fines (Al_2CuMg ou Al_2Cu).

En effet, ces dispersoïdes se forment lors de la solidification, en même temps que les intermétalliques grossiers. Ces derniers puisent les éléments d'alliage dans leur proche voisinage, créant une zone appauvrie où les dispersoïdes ne peuvent plus se former. Lors du laminage, les intermétalliques grossiers sont cassés et étirés, de même que les zones libres de dispersoïdes autour des intermétalliques qui sont étirées formant des traînées (Figure I-13).

La précipitation très fine responsable du durcissement de l'alliage (zones GPB ou autres clusters § 2.2.3.2) n'est pas observable en MET.

3.2 Précipitation intergranulaire

Pour mettre en évidence les joints de grains, nous avons réalisé un polissage électrolytique dans une solution acide nitrique (20%) – méthanol (80%) pendant 1 minute 30 à -30°C sous un potentiel de 12 V. L'observation en MEB-FEG à fort grossissement ne révèle pas de précipitation particulière (Figure I-14). On retrouve les précipités présents dans la matrice :

- les intermétalliques,
- les dispersoïdes en forme de bâtonnets, riches en Mn (Figure I-15a)

Nous avons observé en plus, **des précipités riches en cuivre en forme de bâtonnets** (Figure I-15b) et **des précipités plus fins, en aiguilles difficile à identifier** (Figure I-15c). Certains auteurs [Ringer, 2000] mentionnent la présence de différentes phases, de morphologies identiques (bâtonnets) : Al_2Cu , Al_2CuMg , $\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, Al-Cu-Mn-Fe . L'étude en MET de ces précipités est difficile. De par leur position, à la frontière de deux grains, ils sont difficiles à faire diffracter. De par leur taille, ils sont difficiles à analyser en EDX : l'angle de tilt pour l'analyse EDX est imposé à 23° , ils doivent donc être visibles dans cette orientation. De plus, la déviation du faisceau pendant l'analyse moyenne le signal sur le précipité et la matrice. Nous avons observé sur une lame trois types de précipités riches en cuivre, présents à trois stades de croissance : des fines aiguilles (Figure I-16a), des précipités globulaires germant préférentiellement sur les fines aiguilles (Figure I-16b) et des aiguilles plus épaisses en forme de « bâtonnets pointus » (Figure I-16c). Cette précipitation intergranulaire est présente de façon très hétérogène : certains joints de grains ne montrent aucune précipitation en cuivre, d'autres sont parsemés d'aiguilles régulièrement espacées (Figure I-16a), d'autres sont parsemés de précipités globulaires

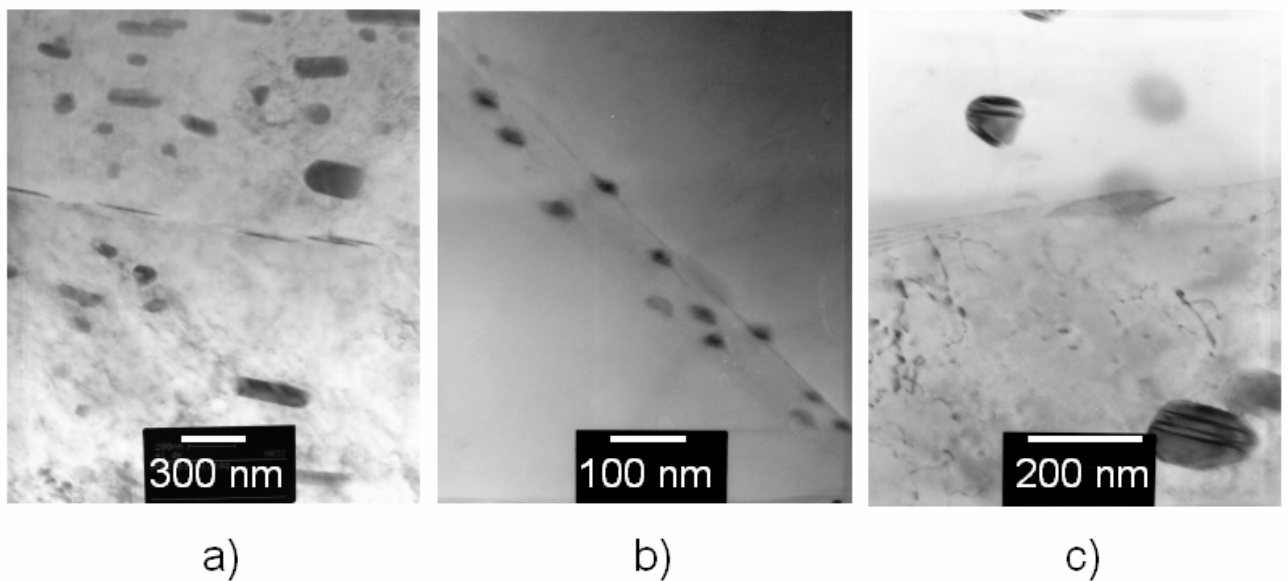


Figure I-16 : Caractérisation en MET de la précipitation intergranulaire riche en Cu : a) précipitation sous forme d'aiguilles fines. Les dispersoïdes dans la matrice sont riches en Cu et Mn ; b) précipités globulaires, germant préférentiellement sur les aiguilles fines ; c) précipités en formes de bâtonnets pointus provenant de l'épaississement des aiguilles fines.

(Figure I-16b) et enfin sur certains, la morphologie de cette précipitation en cuivre évolue le long du joint de grains (fines aiguilles, précipités globulaires, « bâtonnets pointus »). La composition chimique de ces précipités n'a pas pu être déterminée de façon précise. D'après la littérature, suivant la composition chimique de l'alliage, il s'agit de précipités θ' (Al_2Cu) ou S' (Al_2CuMg). A l'état T351, la précipitation durcissante n'est pas visible en microscopie électronique en transmission. Il est possible que la précipitation intergranulaire, riche en cuivre, constitue un stade avancé de cette précipitation durcissante.

Nous n'avons pas observé de zones sans précipité aux joints de grains, ni mis en évidence de gradient de composition chimique dans la zone adjacente du joint de grains avec la technique d'analyse EDX disponible au laboratoire. La présence d'une zone dénudée en cuivre aux joints de grains n'a quasiment jamais été observée directement en MET pour les états sous-revenus. Dans le cas du 2024-T351, seule une publication fait état d'un gradient de composition chimique avec une zone de 20 nm de part et d'autre du joint de grains ne contenant que 3% de cuivre par rapport à la matrice qui en contient 4% [Guillaumin, 1999]. La taille de la sonde EDX utilisée à l'école des Mines des Saint Etienne et la précision des analyses ne nous a pas permis de détecter de telles hétérogénéités. Nous reviendrons sur cette zone intergranulaire dénudée en cuivre dans le chapitre II en montrant des preuves indirectes de son existence. Nous verrons que cette microstructure joue un rôle essentiel dans le développement des défauts de surface et dans la propagation des fissures quand l'alliage est sollicité mécaniquement.

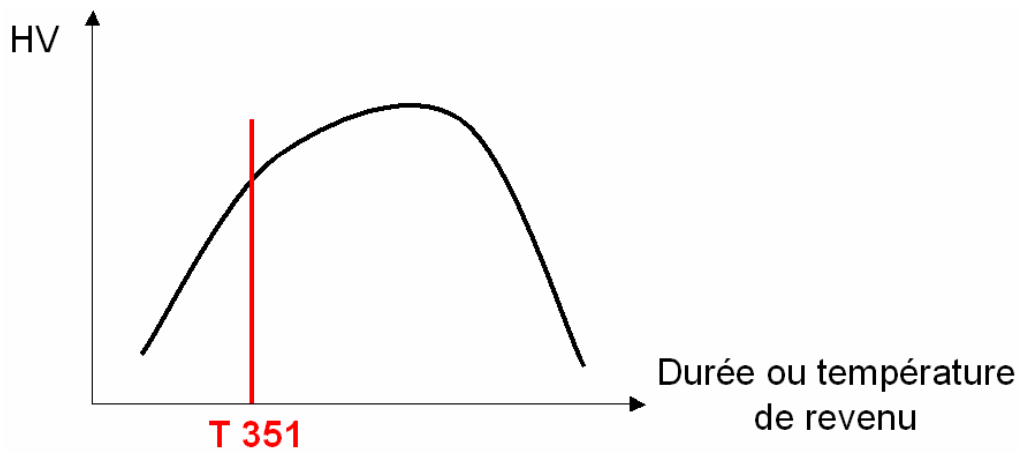


Figure I-17 : Représentation schématique de l'état de durcissement structural de l'alliage 2024-T351.

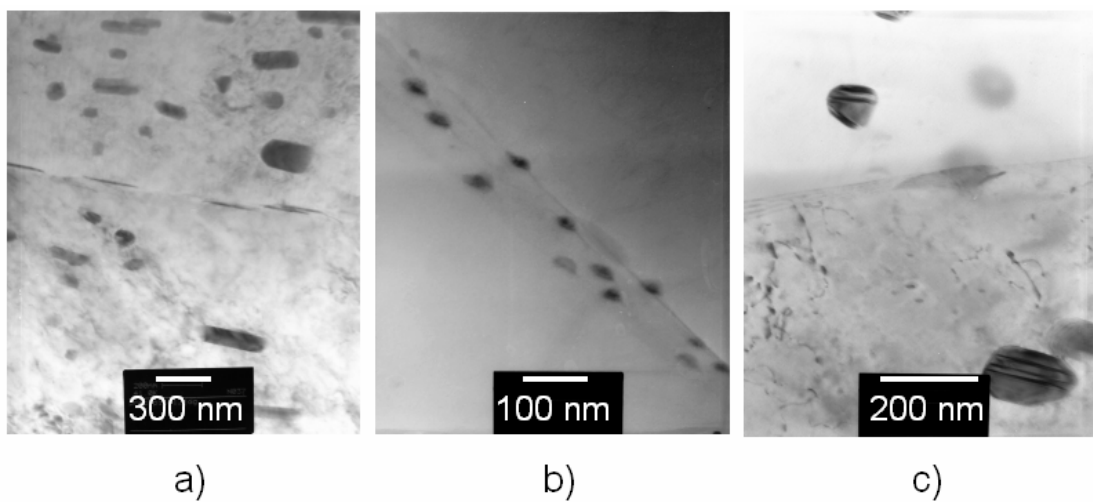


Figure I-18 : Précipitation intergranulaire de l'alliage 2024-T351.

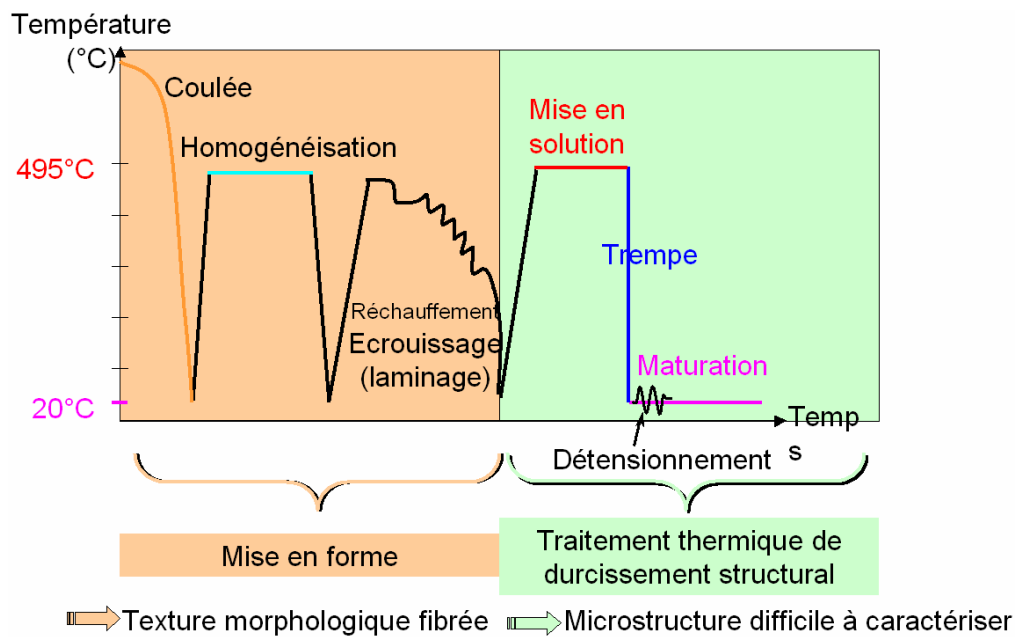


Figure I-19 : Les étapes de fabrication de l'alliage 2024 en lien avec la macro et microstructure obtenues.

CONCLUSION

Ce travail se focalise sur l'étude de tôles épaisses (50 mm) dans lesquelles sont usinées des pièces massives. Tous les essais s'intéressent au comportement du cœur de la tôle : les essais de corrosion sont réalisés sur des échantillons prélevés au **cœur de la tôle** et les essais de traction et de fatigue sont réalisés avec une **sollicitation dans le sens travers court de la tôle**. Un gradient de taille de grains a été mis en évidence à la surface de la tôle. Des grains plus petits sont observés en peau sur une épaisseur de 4 mm. Aucun gradient de composition chimique ni de microstructure dans l'épaisseur n'a été mis en évidence par les moyens dont nous disposons (spectrométrie d'émission à étincelles, Analyse Enthalpique Différentielle, MEB-FEG).

La mise en forme de cet alliage (solidification et laminage) conduit à une **macrostructure fibrée**, texture morphologique caractéristique des tôles laminées avec des grains fortement allongés dans le sens long. Les dimensions caractéristiques d'un grain sont de 1 mm dans le sens long, 100 μm dans le sens travers court et 300 μm dans le sens travers long. Des **intermétalliques grossiers**, formés pendant la solidification, sont cassés et redistribués dans la direction de laminage. Deux types d'intermétalliques ont pu être identifiés : des particules **de 10 à 30 μm , de composition chimique Al-Cu-Mn-Fe, de forme irrégulière** et des particules **d'environ 10 μm , de composition chimique Al-Cu-Mg, de forme arrondie**. Des **dispersoïdes** en forme de bâtonnets de dimensions très variables et de composition **Al-Cu-Mn** sont également présents dans la matrice.

Le traitement thermique de durcissement structural T351 conduit à une **microstructure d'alliage sous-revenu** (Figure I-17) difficile à caractériser quantitativement en MET classique. Plusieurs origines pour le durcissement structural sont évoquées dans la littérature : (i) une précipitation homogène des zones GPB et une précipitation hétérogène des phases S'' et S' ; (ii) des co-clusters de Mg-Cu en l'absence de zones GPB ; (iii) des interactions atomes de solutés/dislocations.

Nous avons observé peu de **précipités intergranulaires** (Figure I-18). On retrouve les précipités présents dans la matrice (intermétalliques grossiers et dispersoïdes) avec en plus, des précipités riches en cuivre dont la forme et la distribution est hétérogène entre les joints de grains et le long d'un même joint de grains. Aucune zone dénudée le long du joint de grains n'a pu être

détectée par les techniques à notre disposition mais des preuves indirectes de son existence sont présentées dans le chapitre II.

La gamme de fabrication de l'alliage et ses implications sur la texture morphologique et la microstructure sont résumées sur la figure I-19.

Le chapitre suivant présente le lien entre la microstructure et le comportement en corrosion en l'absence de contrainte appliquée, étape préliminaire à l'étude de l'amorçage en corrosion sous contrainte et en fatigue corrosion.

CHAPITRE II

CORROSION LOCALISEE en l'absence de contrainte appliquée

SOMMAIRE

INTRODUCTION	41
1 Sensibilité des alliages d'aluminium à la corrosion localisée et mécanismes associés	43
1.1 Piqûration	43
1.1.1 Piqûration de l'aluminium pur	43
1.1.2 Piqûration en présence d'hétérogénéités microstructurales	55
1.2 Corrosion intergranulaire	69
1.2.1 Mécanismes de corrosion intergranulaire	69
1.2.2 Cinétique de corrosion intergranulaire	77
2 Dispositif expérimental	81
2.1 Environnement corrosif	81
2.2 Description des échantillons	81
3 Résultats	83
3.1 Caractérisation de la piqûration	83
3.1.1 Amorçage	83
3.1.2 Propagation	85
3.2 Caractérisation de la corrosion intergranulaire	89
3.2.1 Morphologie des défauts de corrosion intergranulaire	89
3.2.2 Cinétique de corrosion intergranulaire	93
3.2.3 Evolution des défauts de corrosion intergranulaire	99
4 Discussion	101
4.1 Mécanisme de corrosion intergranulaire	101
4.2 Interprétation des cinétiques de corrosion intergranulaire	101
4.3 Modèle de cinétique complète de corrosion localisée	105
CONCLUSION	107

INTRODUCTION

Après la présentation du matériau dans le premier volet, ce chapitre constitue la deuxième étape de la démarche suivie pour étudier l'effet d'un milieu corrosif sur la tenue mécanique de l'alliage 2024-T351, depuis la corrosion de surface jusqu'à la fatigue corrosion. Ce chapitre a pour but d'étudier le **couple matériau-milieu de l'étude en l'absence de contrainte appliquée**. En présence d'un milieu corrosif, le 2024-T351 présente différents types de corrosion localisée et notamment de la **corrosion par piquûre** et de la **corrosion intergranulaire**. Ces défauts de corrosion localisée sont reconnus comme étant responsables de l'amorçage de fissures de corrosion sous contrainte (Chapitre III) et de fatigue corrosion (Chapitre IV) et comme étant à l'origine de la réduction de la durée de vie en fatigue corrosion (Chapitre IV).

La problématique de ce chapitre est centrée autour de quatre points :

- 1) **Identifier les défauts de corrosion localisée se formant sur l'alliage 2024-T351 ;**
- 2) **Améliorer la connaissance des cinétiques de corrosion de cet alliage largement utilisé ;**
- 3) **Comprendre les mécanismes de corrosion en vue de maîtriser les interactions environnement/matériau ;**
- 4) **Développer et valider, sur cet alliage largement utilisé en aéronautique, une méthodologie d'étude de la corrosion localisée transférable aux nouvelles générations d'alliages.**

Dans ce deuxième chapitre, les **principaux résultats bibliographiques** concernant la sensibilité des alliages d'aluminium à la corrosion localisée et les mécanismes communément évoqués sont tout d'abord présentés. Ces alliages sont sensibles à deux types de corrosion localisée : la piqûration et la corrosion intergranulaire. De multiples travaux existent sur les phénomènes de piqûration en milieu neutre chloruré et quelques uns concernent la corrosion intergranulaire en milieu très oxydant. Dans cette étude, nous avons choisi un milieu corrosif peu agressif, plus représentatif des conditions en service. La **campagne d'essais d'immersion** et le milieu choisi sont décrits, puis les **résultats** obtenus sont détaillés. Les phénomènes de piqûration observés sont caractérisés. L'influence des particules intermétalliques décrites dans le chapitre I est mise en évidence, en particulier l'influence de leur composition chimique, taille, densité et distribution sur l'amorçage et la propagation des piqûres. L'étude se focalise ensuite sur la corrosion intergranulaire, beaucoup moins étudiée, mais susceptible de générer des défauts particulièrement sévères d'un point de vue mécanique. La morphologie des défauts et la cinétique de corrosion intergranulaire sont complètement caractérisées. A partir de nombreuses observations sur des échantillons corrodés pendant des durées allant de quelques dizaines de minutes à plusieurs mois, l'évolution typique d'un défaut de corrosion au cours de l'immersion est reconstituée. Enfin, une interprétation du mécanisme de corrosion intergranulaire en termes de microstructure, une interprétation des cinétiques de corrosion intergranulaire et un modèle permettant de décrire la cinétique complète de corrosion localisée dans l'alliage 2024-T351 sont proposés dans la **discussion**.

1 Sensibilité des alliages d'aluminium à la corrosion localisée et mécanismes associés

Nous présentons ici les principaux résultats bibliographiques concernant la **corrosion localisée** qui ont orienté notre étude. Par définition, les phénomènes de corrosion localisée interviennent lorsqu'une dissolution anodique importante apparaît sur une zone restreinte de la surface, le reste de cette surface étant protégé par un film passif. Ces phénomènes sont très sensibles à la microstructure des alliages : d'infimes modifications de la précipitation ont d'importantes répercussions sur la tenue à la corrosion. Les alliages d'aluminium sont particulièrement sensibles à deux types de corrosion localisée : **la piqûration** et **la corrosion intergranulaire**. Ces deux phénomènes sont décrits dans le cas général des alliages d'aluminium en précisant, le cas échéant, les mécanismes propres au 2024-T351.

Les phénomènes de corrosion localisée et principalement les piqûres de corrosion ont été identifiées par la plupart des auteurs comme le site principal sur lequel s'amorcent les fissures de corrosion sous contrainte et de fatigue corrosion. Elles affectent la fiabilité, la durabilité et l'intégrité des structures aéronautiques à long terme. C'est pourquoi il est primordial d'identifier ces phénomènes, d'en quantifier la cinétique et d'en comprendre les mécanismes.

1.1 Piqûration

La piqûration est une forme de corrosion localisée qui se traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et aux conditions de service. De nombreuses études concernent la piqûration [Szkarska, 1999] [Liao, 1998]. La corrosion par piqûre est considérée comme l'un des principaux mécanismes de dégradation des alliages d'aluminium et en particulier du 2024-T351.

La résistance à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages est due à la formation, à sa surface, d'une couche d'oxyde naturelle (Al_2O_3) continue, uniforme et très peu conductrice qui bloque les réactions d'oxydo-réduction. La tenue à la piqûration dépend de la stabilité électrochimique du film et de la capacité de la surface à se repassiver. Ces deux propriétés sont fortement influencées par le pH et les espèces chimiques présentes dans le milieu. Pour des pH proches de la neutralité, cette couche est stable (peu soluble) mais la présence d'ions

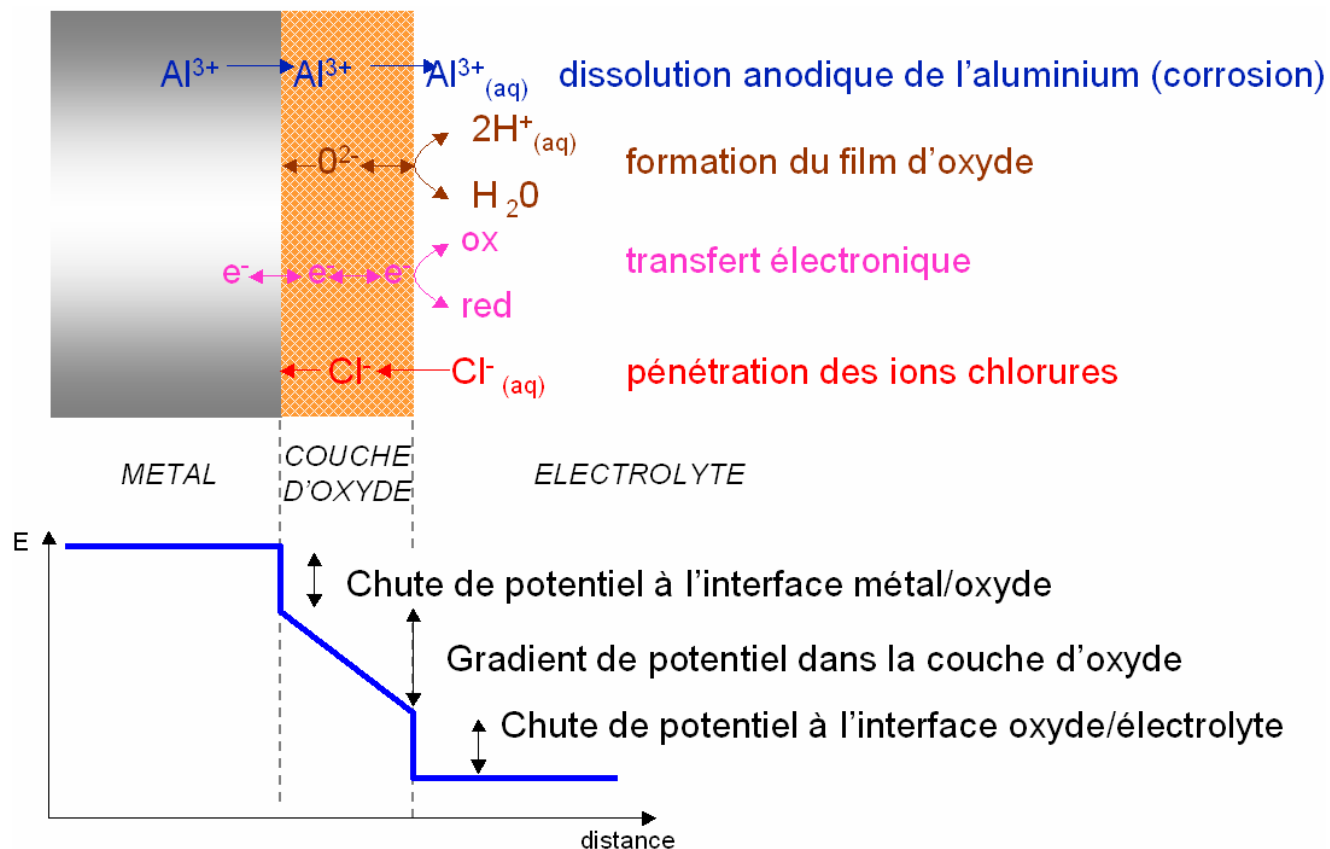


Figure II-1 : Mécanisme de pénétration : transferts ioniques et électroniques dans la couche d'oxyde induits par la chute de potentiel à l'interface métal/oxyde et oxyde/électrolyte ainsi que par le gradient de potentiel dans la couche d'oxyde, d'après [Strehblow, 1995].

chlorures peut localement l'endommager. Les phénomènes de piqûration se développent ainsi la plupart du temps dans des milieux neutres chlorurés.

On distingue deux types de piqûration : la **piqûration des métaux purs** et la **piqûration induite par la présence d'hétérogénéités microstructurales dans le cas des alliages commerciaux**. La corrosion par piqûre se développe suivant des mécanismes électrochimiques complexes pas toujours très bien élucidés. Dans la suite, les principaux mécanismes proposés dans la littérature sont présentés.

1.1.1 Piqûration de l'aluminium pur

Le mécanisme de piqûration peut être décomposé en deux étapes : **l'amorçage** et la **propagation**.

1.1.1.1 Mécanismes d'amorçage

L'amorçage d'une piqûre nécessite, dans un premier temps, la **rupture locale de la passivité** pour pouvoir former une cavité, siège de la future **piqûre métastable**.

1.1.1.1.1 Rupture locale de la passivité

Les espèces chimiques présentes dans le milieu humide, notamment les anions, facilitent la rupture du film d'oxyde. De tous les anions, ce sont les chlorures, petits et très mobiles, les plus efficaces dans la piqûration [Vargel, 1999]. Le rôle précis de ces anions dans la rupture de la passivité n'est cependant pas encore complètement compris [Szklaarska, 1998]. Trois mécanismes ont été proposés pour expliquer les interactions entre les ions chlorures et le film passif [Strehblow, 1995] : un mécanisme de **pénétration** et de migration des ions chlorures dans le film d'oxyde jusqu'à l'interface métal/oxyde, un mécanisme de **rupture du film** et de dépassivation par les ions chlorures et un mécanisme d'**adsorption** des ions chlorures à la surface oxyde/électrolyte [Foley, 1986].

- Le mécanisme de **pénétration** des ions chlorures suppose le transfert des anions à travers la couche d'oxyde vers la surface du métal. La figure II-1 présente les transferts ioniques et électroniques existants à travers la couche d'oxyde. Le transfert des ions chlorures s'explique

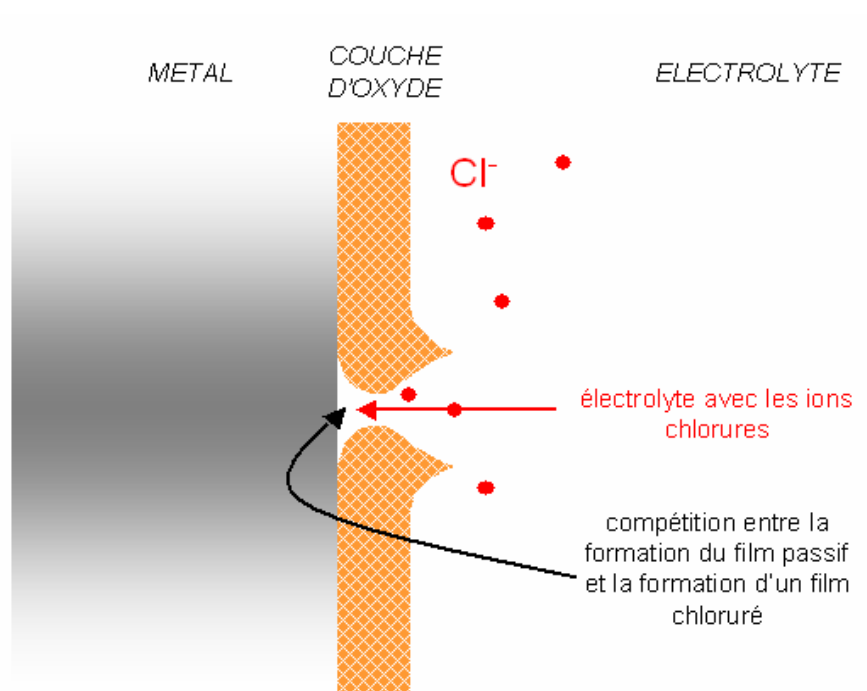


Figure II-2 : Mécanisme de rupture du film, d'après [Strehblow, 1995].

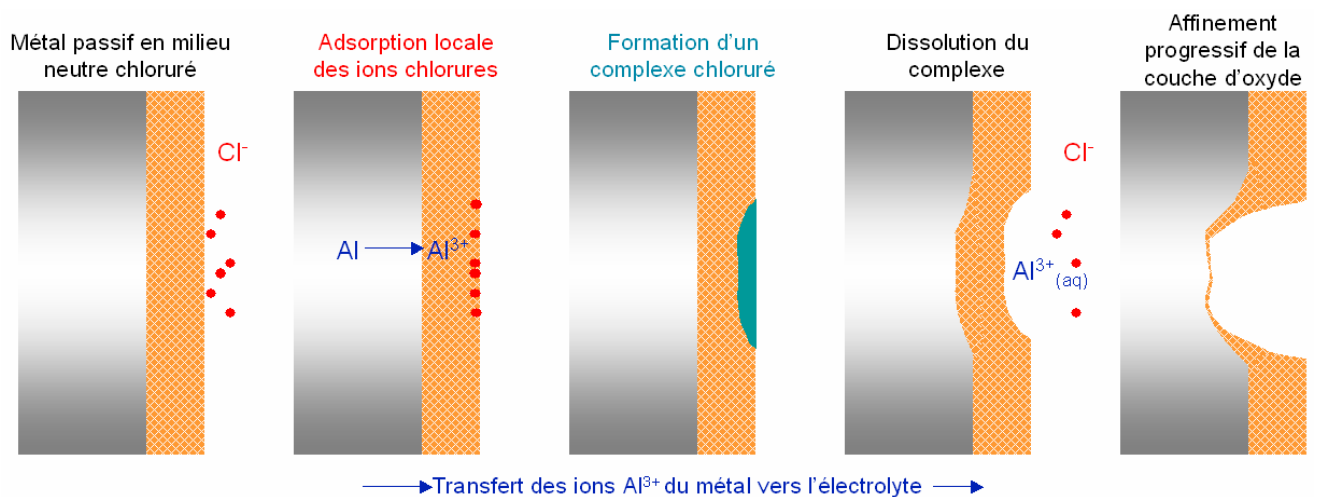


Figure II-3 : Mécanisme d'adsorption des ions chlorures à l'interface oxyde/électrolyte qui favorise le transfert des ions Al^{3+} vers l'électrolyte par la formation d'un complexe chloruré plus soluble.

par l'action combinée du champ électrique à l'intérieur de la couche d'oxyde, de la chute ohmique à l'interface métal/oxyde et oxyde/électrolyte et de la concentration de défauts à l'interface métal/oxyde. Sur cette base, différents modèles ont été développés et notamment un modèle faisant intervenir le transfert des lacunes dans la couche passive. Sous l'action du champ électrique, des lacunes cationiques migrent de l'interface oxyde/électrolyte vers l'interface métal/oxyde, ce qui correspond au transport des cations Al^{3+} dans la direction opposée. L'accumulation des lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde provoque une concentration de contraintes dans le film et conduit à sa rupture. Peu de données expérimentales confirment ce mécanisme. En effet, la migration des lacunes est un phénomène relativement lent comparé à l'amorçage des piqûres très rapide (< 1 ms). De plus, l'action spécifique des anions chlorures dans ce mécanisme n'est pas précisée.

- Le mécanisme de **rupture du film d'oxyde**, quant à lui, suppose que des modifications locales de potentiel, dues par exemple à des variations dans la composition chimique de l'alliage, entraînent une rupture très localisée du film d'oxyde et donnent aux anions un accès direct à la surface du métal nu (Figure II-2). Dans ce mécanisme, le rôle des chlorures consiste surtout à empêcher la surface de se repassiver.

- Enfin, le mécanisme d'**adsorption** suppose que les ions chlorures adsorbés à l'interface oxyde/électrolyte conduisent à la formation d'un complexe aluminochloruré à l'interface oxyde/électrolyte plus soluble que le film d'oxyde naturel Al_2O_3 [Foley, 1986]. Ce complexe favorise le transfert des cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte. Il en résulte une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde puis la rupture du film (Figure II-3). Pour supporter ce mécanisme, des études en XPS ont mis en évidence la présence de chlorures sur une épaisseur de 10 à 15 Å de profondeur depuis la surface du film.

Pour caractériser la résistance à l'amorçage d'une piqûre, on utilise souvent le potentiel de piqûre ($E_{\text{piqûre}}$) ou potentiel de dépassivation qui traduit la stabilité électrochimique du film passif. Les piqûres apparaissent lorsque le potentiel de corrosion ($E_{\text{corrosion}}$) ou potentiel de dissolution du matériau dans le milieu considéré dépasse cette valeur critique $E_{\text{piqûre}}$. En pratique, le potentiel de corrosion est fixé par la réaction cathodique. Il correspond à l'intersection de la courbe cathodique avec la courbe anodique, c'est à dire la valeur du potentiel pour lequel les courants cathodiques et anodiques sont égaux. En milieu oxydant, il y aura développement de piqûres stables si la courbe

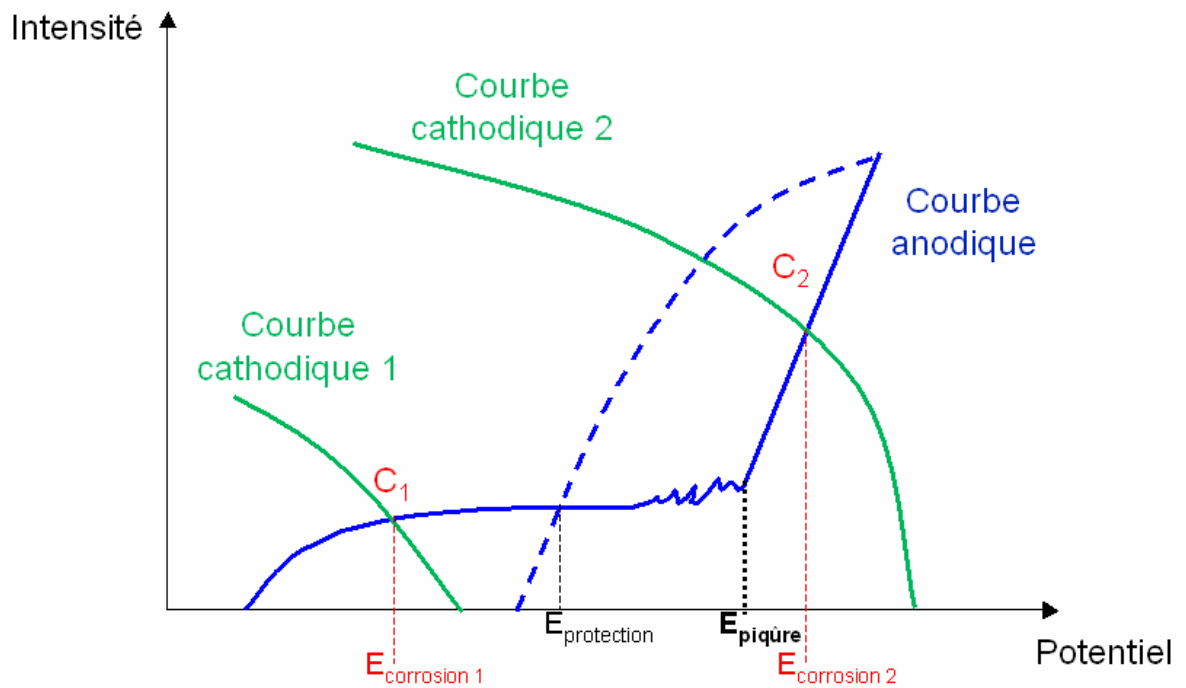


Figure II-4 : Courbe intensité potentiel schématique d'un alliage passivable en solution aqueuse chlorurée. $E_{\text{corrosion}} < E_{\text{piqûre}}$: faible dissolution anodique à travers le film passif ; $E_{\text{corrosion}} > E_{\text{piqûre}}$: augmentation du courant ; au voisinage de E_p , des instabilités peuvent apparaître dues à l'apparition de piqûres qui se repassivent ; la courbe en pointillée correspond à la courbe « retour » et permet de déterminer le potentiel de protection ou potentiel de repassivation, d'après Baroux.

cathodique est telle que le potentiel de corrosion est supérieur au potentiel de piqûre (cas de la courbe cathodique 2, $E_{\text{corrosion } 2} > E_{\text{piqûre}}$) et passivité stable si le potentiel de corrosion est inférieur au potentiel de piqûre (cas de la courbe cathodique 1, $E_{\text{corrosion } 1} < E_{\text{piqûre}}$) (Figure II-4). Le potentiel de piqûre, qui correspond au potentiel de germination de la piqûre, ne doit pas être confondu avec le potentiel de protection ou de repassivation ($E_{\text{protection}}$) : potentiel en dessous duquel il faut redescendre pour repasser une piqûre déjà amorcée. Le potentiel de piqûre dépend de la concentration en chlorures, de la température, du pH, de la composition de l'alliage et de son état de surface.

Cette première phase (« rupture locale de passivité ») conduit localement à la mise à nu du métal qui va pouvoir se dissoudre.

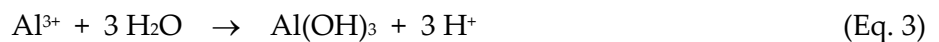
1.1.1.1.2 Dissolution anodique localisée : formation d'une piqûre métastable

L'aluminium mis à nu s'oxyde (Eq. 1). L'équilibre électronique est assuré, dans un premier temps, par la réduction en surface de l'oxygène dissous dans l'eau (Eq. 2).



La réaction anodique (Eq. 1) est une réaction globale qui regroupe un certain nombre de réactions élémentaires : réactions d'oxydo-réduction ou réactions acide base au sens de Brönsted.

Les ions Al^{3+} en solution dans l'eau sont ensuite hydrolysés (Eq. 3). Cette réaction conduit à la production d'ions H^+ neutralisés par les ions OH^- formés par la réaction cathodique (Eq. 2).



Les réactions conduisant à la formation d'une piqûre métastable sont illustrées sur la figure II-5. Lors de cette deuxième phase, une cavité est formée. Deux possibilités se présentent alors : soit la dissolution anodique s'arrête et l'intérieur de la piqûre se repassive (Figure II-6) ; soit elle continue : c'est la propagation.

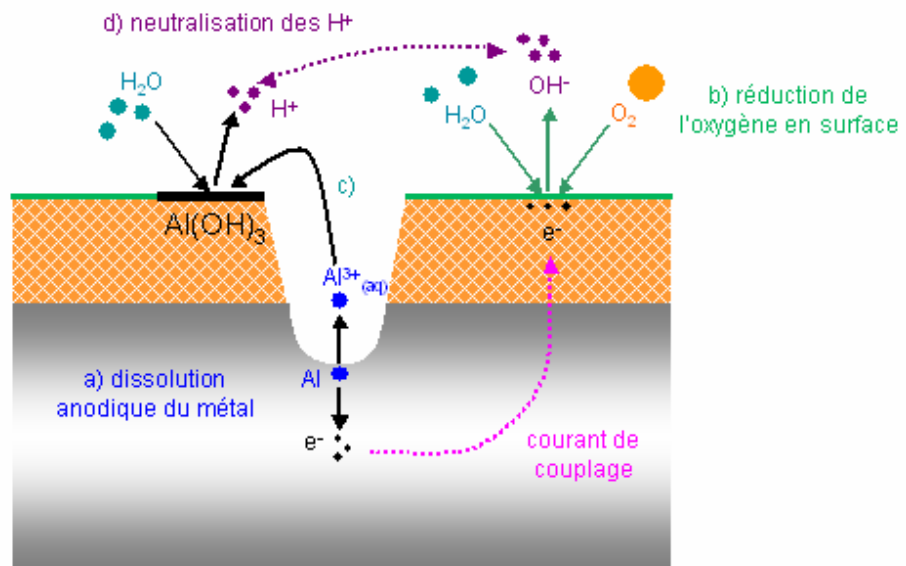


Figure II-5 : Formation d'une piqûre métastable : a) dissolution anodique du métal, b) réduction cathodique de l'oxygène localisée sur la surface extérieure, c) hydrolyse des cations Al^{3+} et d) formation de cations H^+ neutralisés par les anions OH^- produits lors de la réaction cathodique.

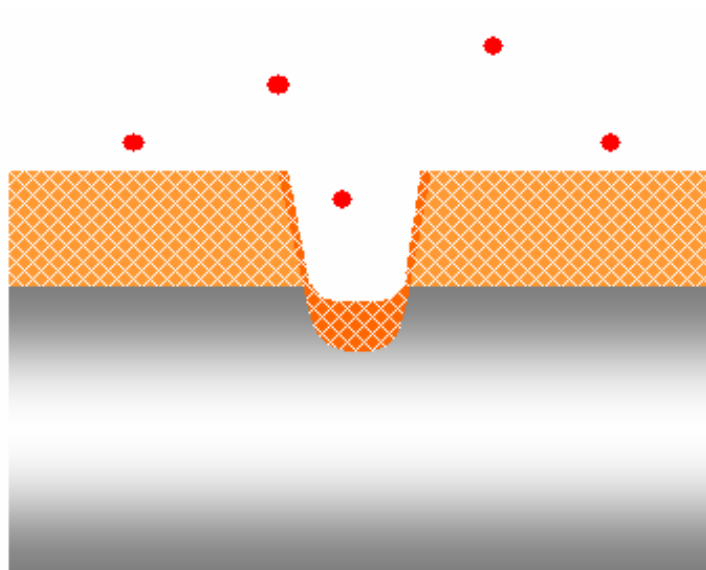


Figure II-6 : Repassivation de la piqûre.

1.1.1.2 Mécanismes de propagation

Nous présentons tout d'abord le mécanisme de propagation classique des piqûres : le **modèle de la caverne** puis les différents **modèles** donnant les cinétiques de propagation déterminés dans la littérature.

1.1.1.2.1 Modèle de la caverne

La propagation des piqûres est intimement liée à leur stabilité et donc à la capacité de la piqûre amorcée à se repassiver. Lorsqu'une piqûre se propage, la cavité se creuse et les échanges ioniques entre l'intérieur et l'extérieur sont de plus en plus difficiles. La réaction cathodique localisée en surface produit des ions OH^- et conduit à une alcalinisation de la zone cathodique alors que l'hydrolyse des ions Al^{3+} produits par la réaction anodique en fond de piqûre acidifie le milieu. Les ions Al^{3+} très concentrés en fond de piqûre diffusent vers l'extérieur, rencontrent un milieu alcalin et précipitent sous forme d'hydroxydes d'aluminium. L'accumulation de produits de corrosion obstrue progressivement l'entrée de la piqûre réduisant encore les échanges ioniques. Un milieu confiné riche en ions Al^{3+} , H^+ et Cl^- s'établit dans la piqûre. Le processus de piqûration conduit à la formation d'une **cellule occluse** encore appelé **caverne** (Figure II-7).

Les réactions dans la piqûre sont en réalité plus compliquées et font intervenir différents complexes plus ou moins hydratés et chlorurés [Foley, 1986]. Un gradient de ces espèces a été mis en évidence dans le cas des 7xxx dans une fissure de corrosion sous contrainte (Figure II-8) [Holroyd, 1989].

Dans ce mécanisme de propagation des piqûres, l'oxygénation du milieu est particulièrement importante. L'appauvrissement en oxygène dans le milieu conduit à la **localisation de la réaction cathodique à l'extérieur de la piqûre et de la réaction anodique à l'intérieur** empêchant la neutralisation des ions H^+ formés dans la piqûre avec les ions OH^- . **Ceci provoque l'acidification du milieu.** Les ions H^+ à l'intérieur de la piqûre peuvent être adsorbés sur le métal nu au cours de la réduction cathodique des protons, puis soit absorbés dans le métal, soit recombinaison en dihydrogène. La présence d'hydrogène et en particulier son adsorption dans le matériau est très importante dans les mécanismes de CSC. L'hydrogène adsorbé peut induire des phénomènes de fragilisation du matériau ou de localisation et d'intensification de la plasticité lorsqu'une sollicitation mécanique est appliquée (Chapitre III).

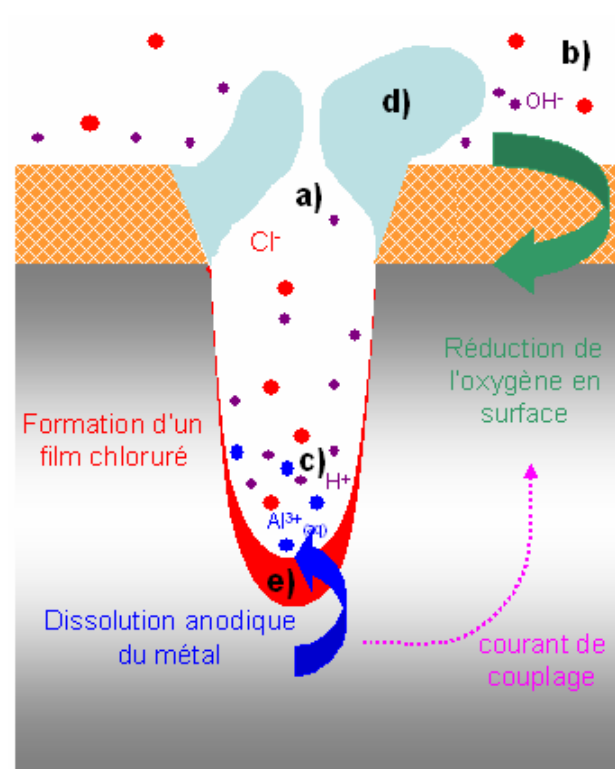


Figure II-7 : Propagation de la piqûre (modèle de la caverne) : a) échanges ioniques de plus en plus difficiles, b) alcalinisation de la surface extérieure, c) acidification du milieu dans la piqûre, d) formation de produits de corrosion obstruant l'orifice, e) précipitation de complexes chlorurés en fond de piqûre d'après [Combrade, 1994] .

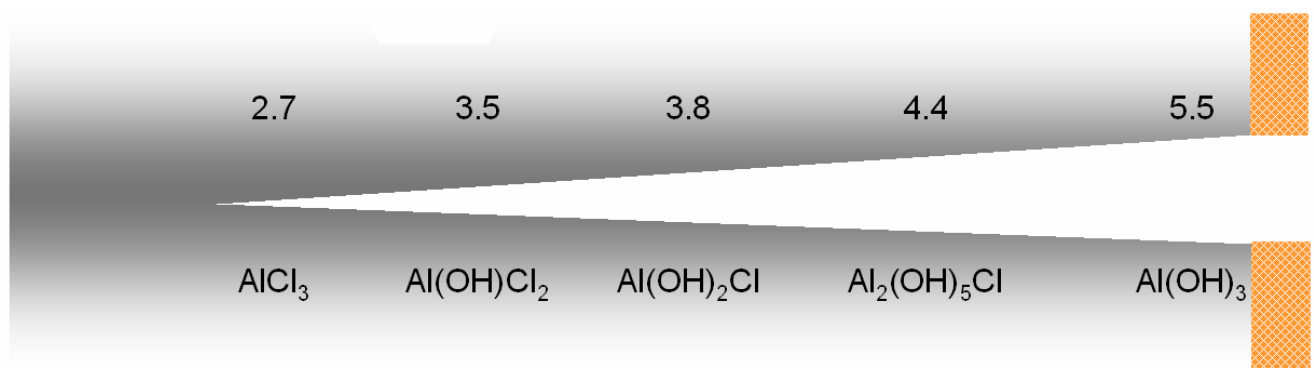


Figure II-8 : Représentation schématique de la répartition des hydroxychlorures et pH associés dans une fissure courte de CSC en milieu marin dans un alliage 7xxx d'après [Holroyd, 1989].

1.1.1.2.2 Cinétique de propagation des piqûres

Plusieurs lois de propagation des piqûres ont été proposées dans la littérature : $d = kt^{1/3}$, $d = kt^{2/3}$ et $d = kt^{1/2}$ avec d la profondeur des piqûres, k une constante qui dépend du matériau et du milieu et t le temps [Blanc, 1998]. Le modèle le plus couramment utilisé est celui basé sur la loi de Faraday en $t^{1/3}$ [Harlow, 1998]. Le modèle suppose que la piqûre est hémisphérique, de rayon a et qu'elle croît avec une vitesse volumique constante. La vitesse de propagation est donnée par la loi de Faraday et l'évolution de la taille de la piqûre a en fonction du temps est déterminée directement en intégrant la vitesse :

$$\begin{aligned} V &= \frac{2}{3} \pi a^3 \\ \frac{dV}{dt} &= \frac{MI_p}{n\rho F} \\ \frac{da}{dt} &= \frac{da}{dV} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{2\pi a^2} \frac{MI_p}{n\rho F} \\ a &= \left[\frac{3MI_p}{2\pi n\rho F} t + a_0^3 \right]^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4})$$

avec V le volume d'un parabololoïde, a la profondeur de la piqûres, t le temps, $M = 27 \text{ kg}/(\text{kg.mol})$ la masse molaire, I_p le courant de piqûration, $n=3$ la valence, $\rho=2.7 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ la densité, $F=9.65 \times 10^7 \text{ C/kg.mol}$ la constante de Faraday et a_0 la taille initiale de la piqûre.

Un critère de stabilité des piqûres développé pour les aciers [Vargel, 1999] a également été appliqué aux aluminiums : $\frac{I_{\text{piqûre}}}{r_{\text{piqûre}}} \geq 4.10^{-2} \text{ A/cm}$.

En résumé, l'amorçage des piqûres dans l'aluminium pur est induit par la présence de chlorures et la propagation se fait par dissolution anodique de l'aluminium localisée en fond de piqûre et assistée par les ions chlorures présents dans l'électrolyte. Les alliages commerciaux quant à eux contiennent de nombreuses hétérogénéités structurales susceptibles de modifier sensiblement les mécanismes précédemment détaillés.

1.1.2 Piquûration en présence d'hétérogénéités microstructurales

Les alliages commerciaux d'aluminium sont particulièrement sensibles à la corrosion localisée de par la présence d'hétérogénéités microstructurales désignées globalement sous le nom de « **particules intermétalliques** ». Ce terme regroupe les inclusions (particules formées lors de la solidification) et les précipités (particules formées lors du traitement thermique) qui ont germé à partir des impuretés ou à partir des éléments d'alliages en excès. Au final, ces particules intermétalliques ont une distribution très hétérogène. En présence de ces différentes particules, les phases de piquûration (**amorçage** et **propagation**) décrites dans le cas de l'aluminium pur peuvent être fortement facilitées.

1.1.2.1 Mécanismes d'amorçage

La présence de particules intermétalliques joue un rôle décisif dans l'amorçage des piquûres dans les alliages commerciaux, tant pour la **rupture du film passif** que pour la **formation de piquûres métastables**.

1.1.2.1.1 Influence des particules intermétalliques sur la rupture locale du film passif

- Les particules intermétalliques peuvent engendrer la formation de **microdéfauts** dans le film d'oxyde, microdéfauts qui facilitent la rupture du film. Les inclusions ayant une ductilité différente de celle de la matrice, le laminage peut induire des microdécohésions à l'interface métal/inclusion, qui servent de sites préférentiels à l'amorçage des piquûres [Baroux, 1995].
- La structure et la composition du film d'oxyde dépendent de la composition chimique du substrat. Un gradient de composition chimique dans la matrice, induit par exemple par la présence d'une particule intermétallique, entraîne un **gradient dans la composition du film** et un site potentiel de rupture du film [Szkłarska, 1999].
- Enfin, **les inclusions favorisent l'adsorption des ions chlorures** [Shao, 2003]. On a vu dans le cas de la piquûration intrinsèque que ce mécanisme est un des mécanismes possibles pour la rupture locale de la passivité en présence d'ions chlorures.

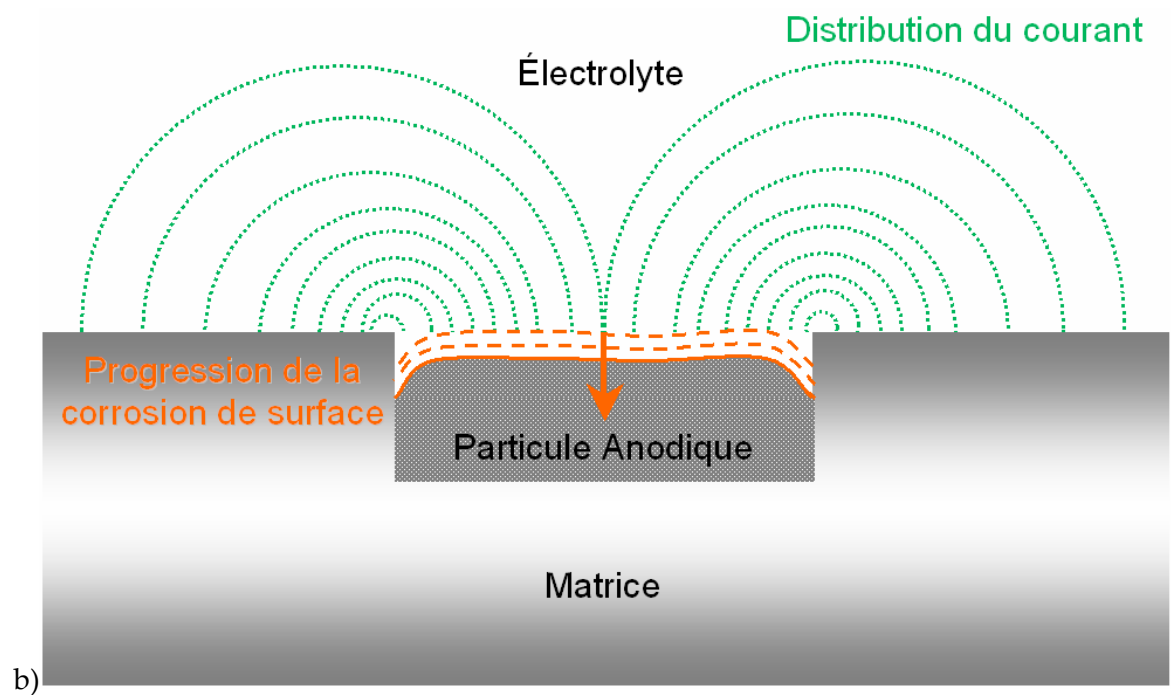
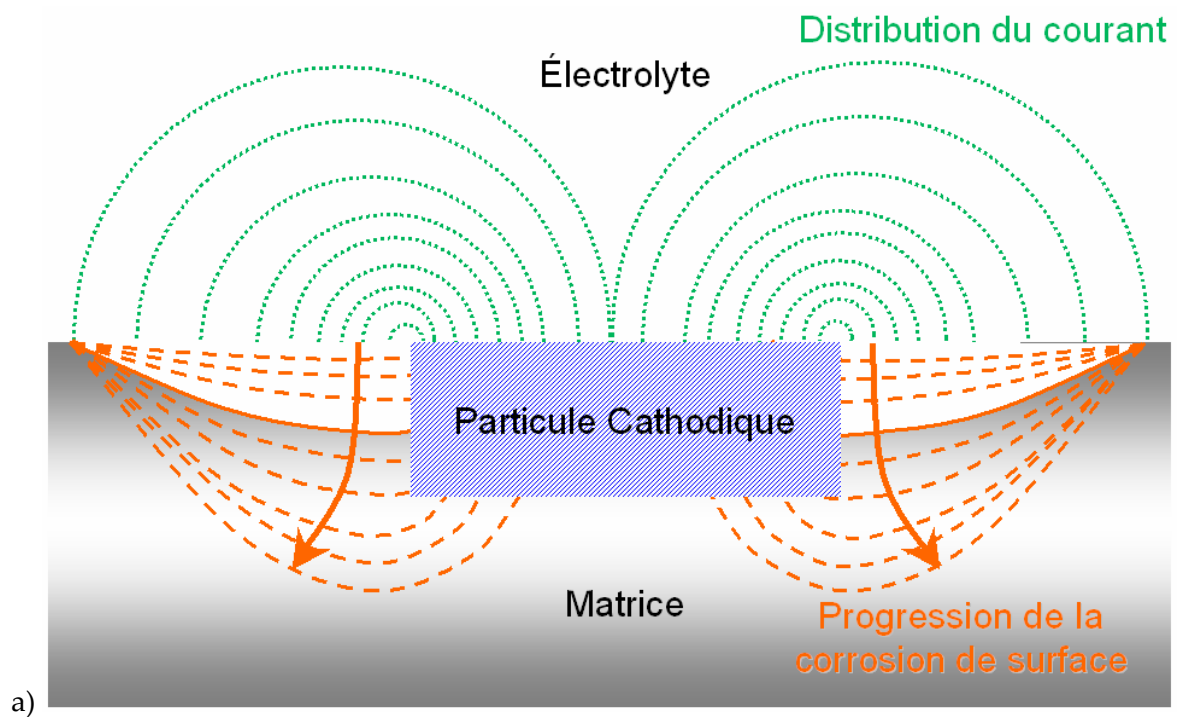


Figure II-9 : Microcouplages galvaniques entre les particules intermétalliques et la matrice : a) dans le cas d'une particule cathodique et b) dans le cas d'une particule anodique d'après [Wei, 1998].

La concentration en Cl⁻ joue un rôle fondamental dans la germination des piqûres : une étude a mis en évidence une variation logarithmique du taux de germination de piqûres avec la concentration en chlorures [Blanc, 1997].

En présence de particules intermétalliques, le potentiel de piqûre ne caractérise pas bien la résistance à la piqûration. En effet, certains alliages (Al-Li) sont réputés plus sensibles après de longs revenus alors que le potentiel de piqûre ne varie presque pas. Ceci est dû à la formation ou à la coalescence pendant le revenu de particules très actives qui se dissolvent, augmentant ainsi la corrosion localisée sans altérer la stabilité de la couche d'oxyde [Chen, 1996a]. L'approche utilisant le potentiel de piqûre est macroscopique et suppose implicitement l'absence d'hétérogénéités dans les alliages étudiés [Wei, 1998].

1.1.2.1.2 Influence des particules intermétalliques sur la formation de la piqûre métastable

Les particules intermétalliques n'ayant pas la même composition chimique que la matrice, une différence de potentiel existe entre les deux, à l'origine de **microcouplages galvaniques** (Figure II-9). Les phases moins nobles que la matrice se dissolvent en formant une cavité. Les phases plus nobles que la matrice jouent le rôle de cathodes entraînant la dissolution de la matrice environnante, ce qui peut conduire au déchaussement de la particule et donc à la formation d'une cavité. De nombreuses études se sont attachées à caractériser le comportement électrochimique des particules intermétalliques dans les alliages d'aluminium et notamment dans le cas du 2024-T351 afin de prédire la formation de ces cellules galvaniques. Différentes techniques ont été utilisées.

- Des études ont mesuré le potentiel des différentes phases intermétalliques dans NaCl avec des microsondes (Scanning microReference Electrode Technique) [Shao, 2003] ou en utilisant des alliages modèles [Liao, 1999] [Li, 2005]. Les valeurs déterminées sont reportées dans le tableau II-1. En première approximation, en considérant les potentiels de corrosion de chaque phase, toutes les particules intermétalliques semblent anodiques par rapport à la matrice, mais c'est sans considérer les hétérogénéités locales présentes autour de ces particules. Dans le cas des particules Al₂Cu, des observations fines en MET [Wei, 1998] ont montré une zone sans précipité autour de la particule. Le couplage galvanique intervient entre la particule et la zone

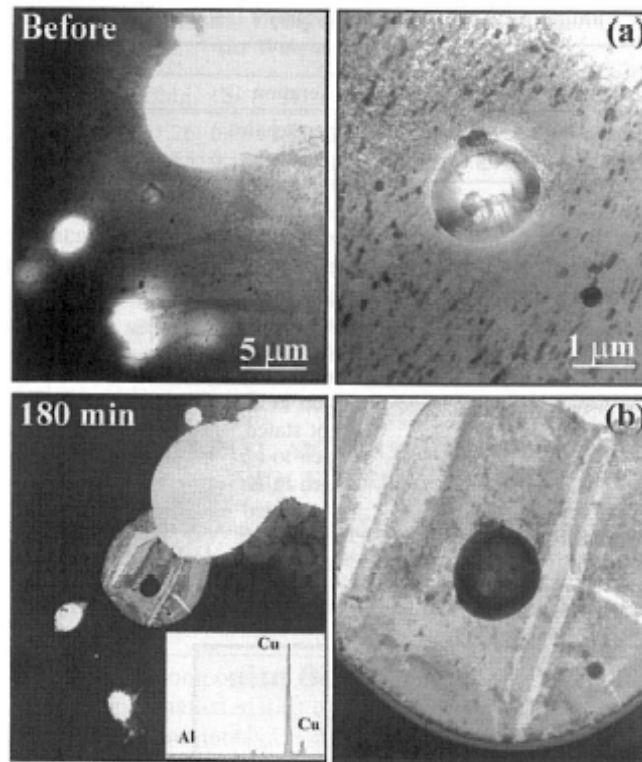


Figure II-10 : Micrographie en MET montrant une particule Al_2Cu et la matrice qui l'entoure dans un alliage 2024-T3 a) avant et b) après 80 minutes d'immersion dans NaCl 0.5 M à température ambiante. Le spectre en bas à gauche montre que le film de produit de corrosion est principalement formé de cuivre [Wei, 1998]. Les particules Al_2Cu ont un comportement cathodique par rapport à la matrice qui l'entoure. Lorsqu'il y a corrosion, c'est la matrice autour qui est dissoute.

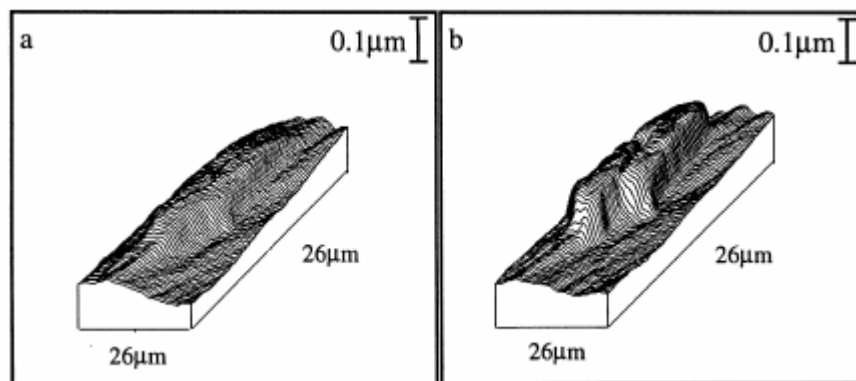


Figure II-11 : Profil 3D d'une particule intermétallique Al-Cu-Mn-Fe : a) après polissage ; b) après 5 minutes de polarisation à -750 mV/ECS . La particule apparaît en relief : la matrice autour a été dissoute [Guillaumin, 1999]. Les particules Al-Cu-Mn-Fe sont cathodiques par rapport à la matrice.

sans précipité ($E_{PFZ} \approx E_{Al} = -730 \text{ mV/ECS}$). L'observation des lames MET après corrosion confirme bien le comportement cathodique de ces particules vis à vis de la zone sans précipité qui l'entoure (Figure II-10) [Wei, 1998].

Tableau II-1 : Potentiel de corrosion des différentes phases présentes dans l'alliage 2024-T351.

Composé	Potentiel (mV/ECS)	Electrolyte
Cu pur	-200 [Wei, 1998]	0.5 M NaCl aération naturelle
2024 T3	-605 [Wei, 1998]	0.5 M NaCl aération naturelle
70%Al-22%Fe-6%Cu-2%Mn	-620 [Liao, 1999]	0.5 M NaCl, pH=6.5, aération naturelle
Al ₂ Cu	-700 [Wei, 1998]	0.5 M NaCl aération naturelle
Al pur	-730 [Wei, 1998]	0.5 M NaCl, pH=6.5 , aération naturelle
Al ₂ CuMg	-890 [Wei, 1998]	1 M NaCl aération naturelle
Al pur	-1150 [Liao, 1999]	0.5 M NaCl, pH=3.5 , aération naturelle

La caractérisation quantitative des hétérogénéités de composition chimique entre les particules, les zones dénudées et la matrice étant difficile, les valeurs de potentiel ne donnent que des informations globales. Pour déterminer le comportement électrochimique des particules intermétalliques, d'autres méthodes expérimentales ont été utilisées.

- Pour comprendre plus en détail les interactions entre les particules et la matrice pendant la corrosion, Wei et al. ont conduit des études en MET permettant d'identifier les particules, de déterminer leur composition chimique, leur structure cristallographique et la nature de leurs interactions suite à l'exposition de la lame mince dans une solution corrosive 0.5 M à pH=7 naturellement aérée à potentiel libre pendant 180 minutes (Figure II-10) [Wei, 1998].
- Des études en microscopie à force atomique couplées avec une mesure du potentiel [Campestrini, 2000] ont permis de caractériser les différences de potentiel entre les particules intermétalliques et la matrice ainsi que les différences de potentiel à l'intérieur même d'une particule (Figure II-12). Des profils 3D de chaque type de particules avant et après polarisation à -750mV/ECS ont également été réalisés [Guillaumin, 1999] (Figure II-11 et 13).

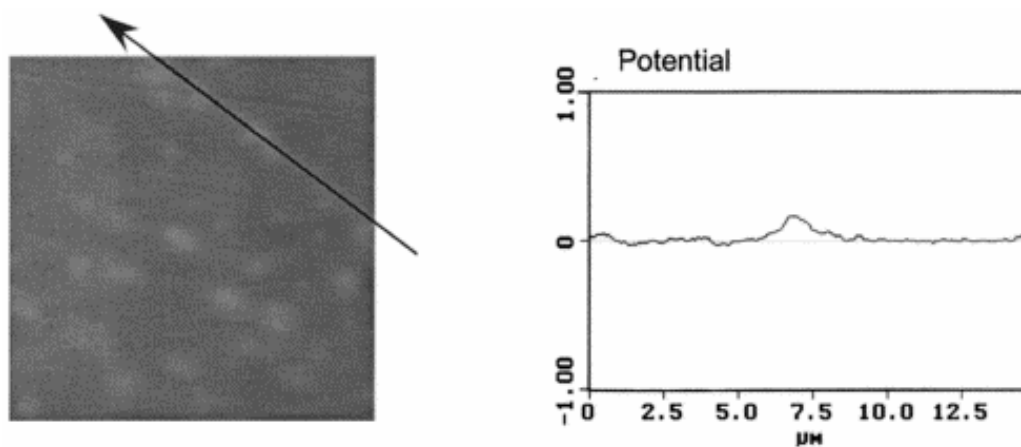


Figure II-12 : Analyse AFM couplée avec une mesure du potentiel à travers une particule Al-Cu-Mn-Fe-Si qui met en évidence le comportement cathodique de ces particules par rapport à la matrice (ddp = 150-180 mV) [Campestrini, 2000].

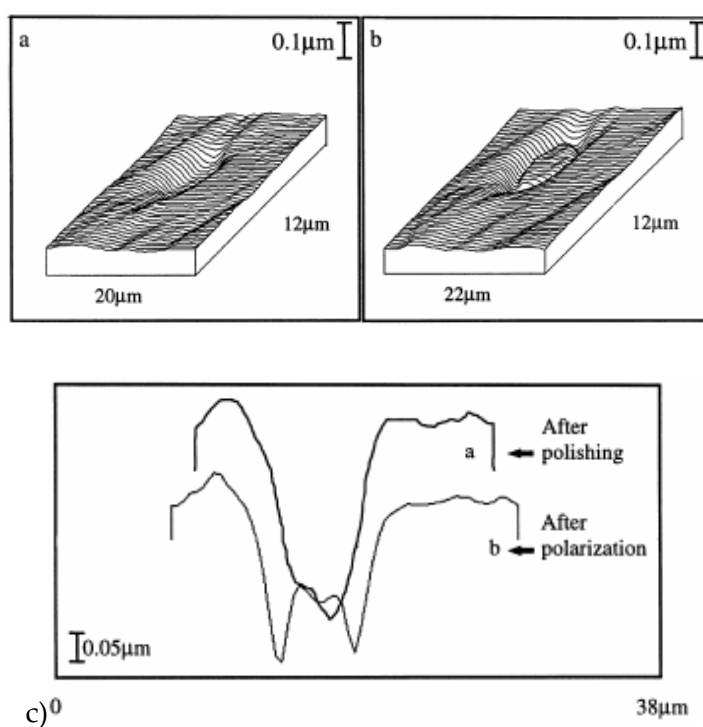


Figure II-13 : Profil 3D d'une particule Al_2CuMg : a) après polissage ; b) après 5 min. de polarisation à -750 mV/ECS : dissolution de la matrice autour ; c) profil 2D de la particule : a. après polissage ; b. après 5 min de polarisation à -750 mV/ECS [Guillaumin, 1999] : les particules Al_2CuMg sont cathodiques par rapport à la matrice.

Les résultats de toutes ces études concernant le comportement électrochimique des particules intermétalliques présentes dans le 2024-T351 sont résumés ci-dessous.

Les particules intermétalliques grossières ($>10\text{ }\mu\text{m}$) riches en fer **Al-Cu-Mn-Fe-(Si)** provenant de la solidification sont **cathodiques par rapport à la matrice d'aluminium** [Campestrini, 2000] [Chen, 1996a] [Liao, 1998] [Wei, 1998] [Guillaumin, 1999] : **lorsqu'il y a corrosion, c'est la matrice autour qui est dissoute** (Figure II-11). Une différence de potentiel de 150 à 180 mV a été mesurée entre la particule et la matrice [Campestrini, 2000] (Figure II-12). De plus, des dépôts nodulaires de cuivre ont été observés sur ces particules [Chen, 1996a]. Ceci confirme leur comportement cathodique, qui entraîne la réduction des ions Cu^{2+} dissous dans la solution.

Les particules riches en éléments de solutés **Al-Cu-Mg** ont un comportement électrochimique moins bien défini. **Anodiques vis à vis de la matrice** [Wei, 1998], **elles deviendraient cathodiques au cours de leur dissolution** (Figure II-13) [Guillaumin, 1999]. Des mesures de potentiel libre sur des alliages modèles montrent en effet que le potentiel de la phase S évolue au cours du temps : anodique par rapport à la matrice, il devient cathodique (Figure II-14) [Li, 2005]. Plusieurs mécanismes sont évoqués :

- le « dealloying » : dissolution sélective de l'aluminium et du magnésium qui, en laissant le cuivre, rend la région cathodique [Chen, 1996a] [Guillaumin, 1999] [Shao, 2003] [Wei, 1998] ;
- la redéposition du cuivre [Wei, 1998] ;
- la présence de bi-particules Al-Cu-Mn-Fe à cœur et Al-Cu-Mg en peau [Campestrini, 2000] pour des trempes non immédiates après la mise en solution (délais de 54 s). Il semblerait que pendant le passage à l'air libre, les particules Al-Cu-Mg se dissolvent, puis le cuivre et le magnésium diffusent et précipitent à l'interface entre les particules Al-Cu-Mn-Fe et la matrice (Figure II-15).
- la présence d'une zone dénudée en précipités autour de la particule, anodique par rapport à la particule et à la matrice [Guillaumin, 1999] ;
- la réduction cathodique associée à la dissolution de la particule Al-Cu-Mg alcalinise les bords de la piqûre, ce qui entraîne leur dissolution [Zhu, 2003].

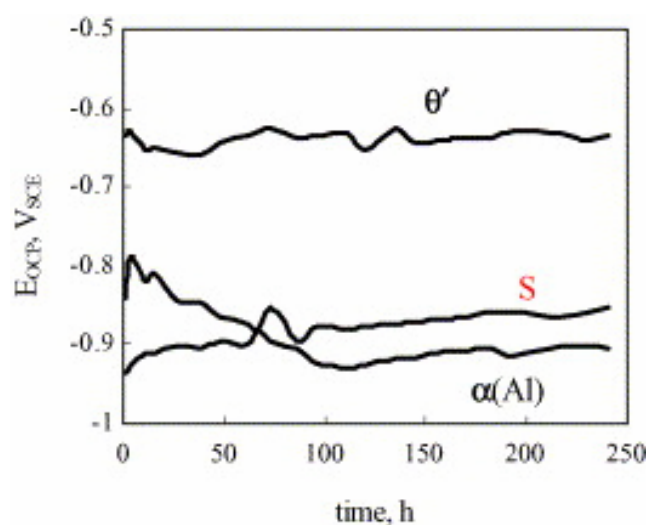


Figure II-14 : Potentiel libre des phases modèles Al pur (α), Al_2Cu (θ') et Al_2CuMg (S) dans NaCl 4% à pH=6 : la phase θ' est cathodique par rapport à l'aluminium pur et la phase S, qui au début de l'essai est anodique par rapport à l'aluminium, devient cathodique par rapport à l'aluminium pur après 70 h [Li, 2005].

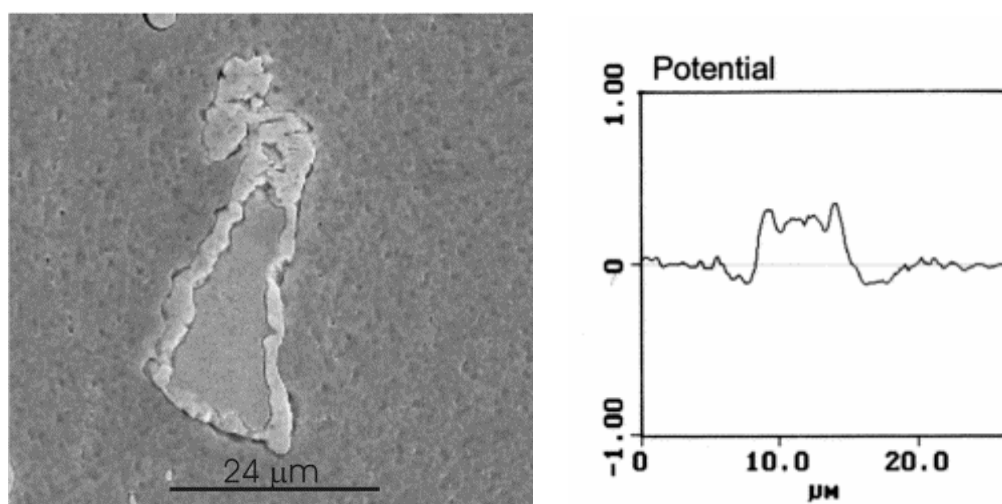


Figure II-15 : Analyse AFM couplée avec une mesure du potentiel à travers une particule bi-métallique (Al-Cu-Mg en peau et Al-Cu-Mn-Fe-Si au cœur) obtenue après 81 s de maintien à l'air avant trempe dans du 2024-T351 : le potentiel à cœur est plus noble que la matrice (ddp = 250mV) et la peau est moins noble que la matrice (ddp = -150mV) [Campestrini, 2000].

En observant les particules au MEB avant et après corrosion, la taille des piqûres est toujours supérieure à celle des particules, ce qui revient au final à considérer qu'elles ont toujours un comportement cathodique par rapport à la matrice, quelle que soit leur nature chimique. Des dépôts de cuivre sur les particules « anodiques » et « cathodiques » ont également été observés, montrant que toutes les particules tendent à se comporter cathodiquement [Chen, 1996a]. **En résumé**, la matrice peut se dissoudre parce qu'elle est dénudée en cuivre autour de la particule Al_2Cu , parce qu'elle est anodique par rapport aux précipités Al_2CuMg , parce que la particule Al_2CuMg s'est dissoute de façon sélective, laissant le cuivre, plus noble ou dans le cas des particules Al-Cu-Mn-Fe-(Si) parce que le pH est acide ($\text{pH}=3.5$). En effet, une variation de pH de 6.5 à 3.5 entraîne une variation du potentiel de l'aluminium pur de -730 mV à -1150 mV , rendant ainsi toutes les particules cathodiques par rapport à l'aluminium pur à $\text{pH}=3.5$.

Les particules Al-Cu-Mg se dissolvent quelque soit l'environnement, même dans l'eau déionisée [Chen, 1996a]. Elles ne se passivent pas. Pour les particules au fer, les ions chlorures sont nécessaires pour déstabiliser le film passif. Les particules Al-Cu-Mg semblent plus actives que les particules au fer, dues à un film d'oxyde moins résistant [Shao, 2003].

La phase d'amorçage conduit à la dissolution anodique d'une particule en surface ou au déchaussement de la particule suite à la dissolution de la matrice autour, c'est un dommage localisé, propre à chaque particule en surface. Une fois le défaut amorcé par dissolution ou déchaussement de la particule, on peut se demander si la propagation est la même que dans le métal pur ou si la présence d'autres particules intermétalliques continue de jouer un rôle.

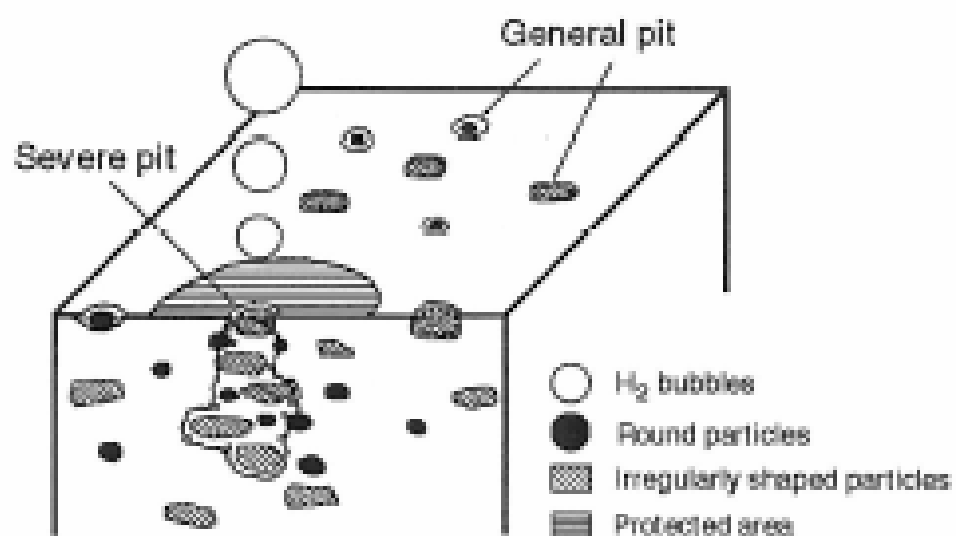


Figure II-16 : Modèle de corrosion par piqûre induite par la présence de particules intermétalliques [Liao, 1998].

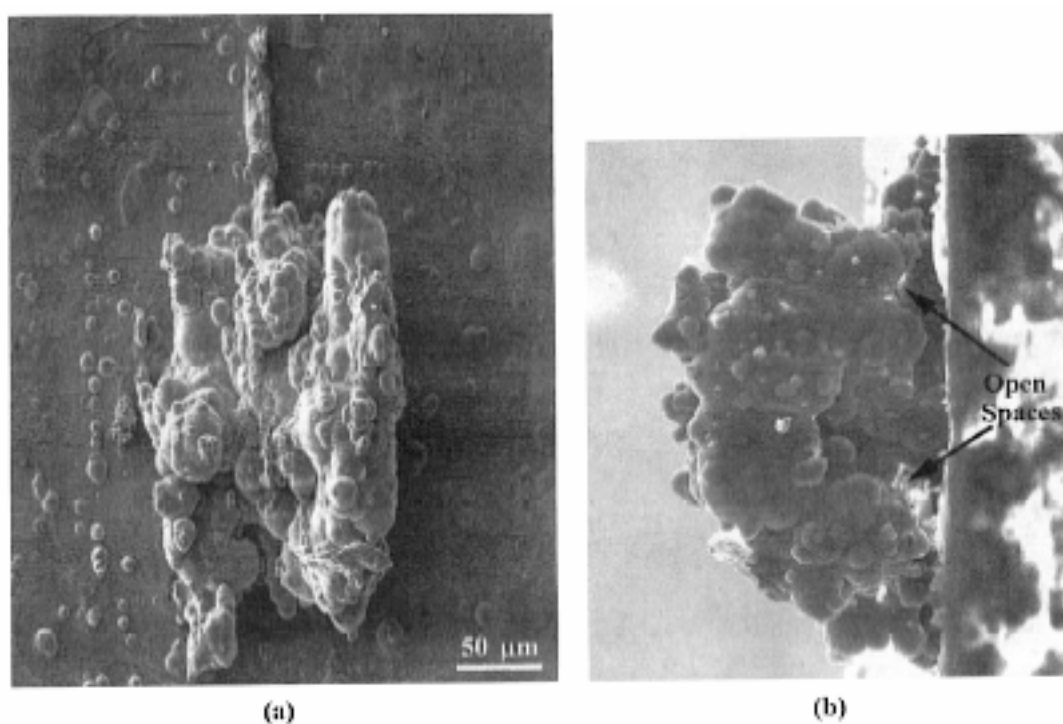


Figure II-17 : Réplique en résine époxy d'une piqûre sévère dans le plan et de profil [Liao, 1996].

1.1.2.2 Mécanismes de propagation

La présence de particules intermétalliques électrochimiquement actives facilite l'amorçage des piqûres mais leur répartition joue également un grand rôle dans la propagation. En effet, selon la densité et la répartition des intermétalliques, les piqûres peuvent coalescer et devenir très sévères si l'attaque touche des précipités sub-surfaciques ou des clusters de précipités (Figure II-16) [Liao, 1998], [Chen, 1996a].

Des répliques 3D en résine époxy des piqûres [Liao, 1996] permettent de déterminer l'effet des particules intermétalliques en volume sur la propagation de la piqûre. Chaque zone arrondie de la réplique correspond à la dissolution d'une particule individuelle suggérant que la piqûre s'est propagée par dissolution anodique progressive des particules d'un cluster en volume (Figure II-17).

La propagation est liée à la distribution des particules intermétalliques en profondeur et implique les interactions locales entre les particules. Un modèle de propagation des piqûres prenant en compte la distribution des particules subsurfaciques a été développé [Wei, 2001]. Ce modèle considère la piqûration induite par les particules autour de la particule surfacique et la propagation associée aux clusters de particules subsurfaciques. La vitesse de propagation autour de la particule surfacique est la même que celle donnée par la loi de Faraday (Eq. 4). Cependant, la croissance des piqûres est alimentée par le courant galvanique provenant de la dissolution anodique des particules exposées à la surface de la piqûre qui se propage, c'est à dire par le couplage galvanique entre la matrice (la surface de la piqûre) et les particules exposées à la surface de la piqûre. En supposant que les particules subsurfaciques du cluster ont un diamètre moyen a_p et sont distribués uniformément avec une densité moyenne d_p , le nombre moyen de particules exposées à la surface d'une piqûre hémisphérique de rayon a au temps t est donné par $n_p = d_p(2\pi a^2)$. Le courant de piqûration est donné par le produit de la densité de courant cathodique limite que peut supporter la particule i_{co} par la surface des particules exposées à l'électrolyte dans une piqûre active au temps t ($n_p 2\pi a_p^2$) : $I_p = i_{co} n_p (2\pi a_p^2) = i_{co} (d_p 2\pi a^2) (2\pi a_p^2)$. En remplaçant dans l'équation 4 :

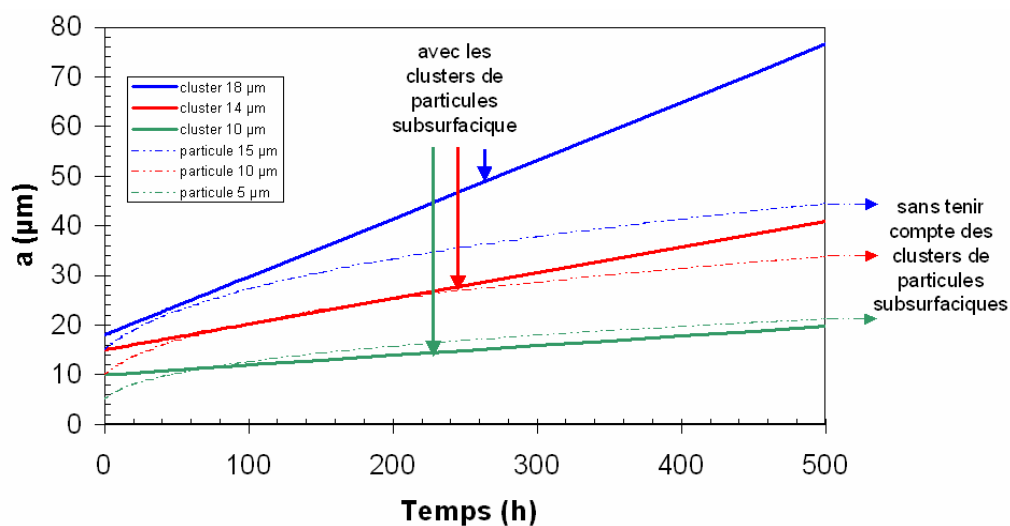


Figure II-18: Modèles décrivant les cinétiques de propagation en tenant compte des particules intermétalliques subsurfaciques (en trait plein) par rapport au modèle classique suivant la loi de Faraday qui ne tient compte que des particules en surface (en pointillé) d'après [Liao, 1998] [Wei, 2000]. Les différentes courbes correspondent à différentes tailles de particules ou de clusters de particules précisées dans la légende (16, 14 et 10 μm pour les clusters de particules et 15, 10 et 5 μm pour les particules).

$$\frac{da}{dt} = \frac{Mi_{co}d_p}{n\rho F}(2\pi a_p^2)$$

$$a = a_0 + \frac{Mi_{co}d_p}{n\rho F}(2\pi a_p^2)t$$
(Eq. 5)

Le modèle est illustré figure II-18 dans le cas du 2024-T3 pour trois densités de particules : 3000, 1330 et 500 particules associées à trois tailles de particules surfaciques initiales : 5, 10 et 15 μm (pour le modèle en $t^{1/3}$) et 3 tailles de cluster de particules initiales : 10, 14 et 18 μm (pour le modèle d'interactions). La densité de courant limite i_{co} est choisie constante, égale à 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La prise en compte des clusters de particules subsurfaciques permet d'obtenir des cinétiques de piqûration à long terme nettement plus élevées, plus proches des cinétiques mesurées expérimentalement.

En résumé, **dans le cas des alliages commerciaux comme le 2024-T351, l'amorçage n'est pas l'étape limitante ni déterminante pour la corrosion par piqûres. Ces alliages contiennent de nombreuses hétérogénéités microstructurales en surface : 3000 particules par mm^2 [Wei, 1998] à l'origine de microfissures dans le film d'oxyde passif et de couplage galvanique.** La piqûration est très facilement initiée [Liao, 1998] : les piqûres se forment immédiatement après immersion. **La densité et la répartition de ces intermétalliques en volume influent largement sur la propagation de ces piqûres.**

1.2 Corrosion intergranulaire

La sensibilité à la corrosion intergranulaire et à la corrosion sous contrainte intergranulaire étant très souvent intimement liées [Garner, 1979], il est important de détailler les mécanismes à l'origine des phénomènes de **corrosion intergranulaire** avant de s'intéresser aux mécanismes de corrosion sous contrainte (Chapitre III).

La corrosion intergranulaire résulte de la présence aux joints de grains d'un passage anodique (par rapport à la matrice) continu. Elle nécessite la présence d'hétérogénéités autour de la zone du joint de grains et l'existence d'un milieu corrosif permettant de différencier d'un point de vue électrochimique les comportements respectifs de la zone du joint et de l'intérieur du grain. En pratique, le milieu est presque toujours, comme pour la piqûration, un milieu neutre chloruré. Les ions chlorures agissent comme pour la piqûration sur la rupture du film passif dans l'amorçage et/ou sur la capacité de l'alliage à se repassiver en cours de propagation.

1.2.1 Mécanismes de corrosion intergranulaire

Deux types d'hétérogénéités différentes peuvent conduire à la formation d'une zone anodique aux joints de grains suivant les familles d'alliages d'aluminium considérées.

- La zone anodique peut résulter d'**hétérogénéités de phases** dues à la précipitation d'intermétalliques anodiques ou cathodiques (par rapport à la matrice) aux joints de grains (Figure II-19). C'est le cas des alliages de la série 5xxx qui contiennent plus de 2% de magnésium. La susceptibilité à la corrosion intergranulaire de ces alliages est due à la précipitation plus ou moins continue aux joints de grains de la phase Al_3Mg_2 ($E_{\text{corrosion}} = -1150 \text{ mV}$), anodique par rapport à l'intérieur du grain ($E_{\text{corrosion}} = -800 \text{ mV}$) [Vargel, 1999]. Dans le milieu corrosif, la corrosion se propage par dissolution préférentielle de ces précipités.
- Des **hétérogénéités de composition** peuvent également constituer, le long des joints de grains, des zones anodiques appauvries en éléments de soluté (Figure II-20). C'est le cas des alliages de la famille des 2xxx trempés lentement et sous-revenu. La sensibilité à la corrosion intergranulaire est supposée résulter de la présence aux joints de grains d'une zone appauvrie en cuivre. Cette zone est créée par la diffusion des atomes de cuivre depuis la matrice lors de

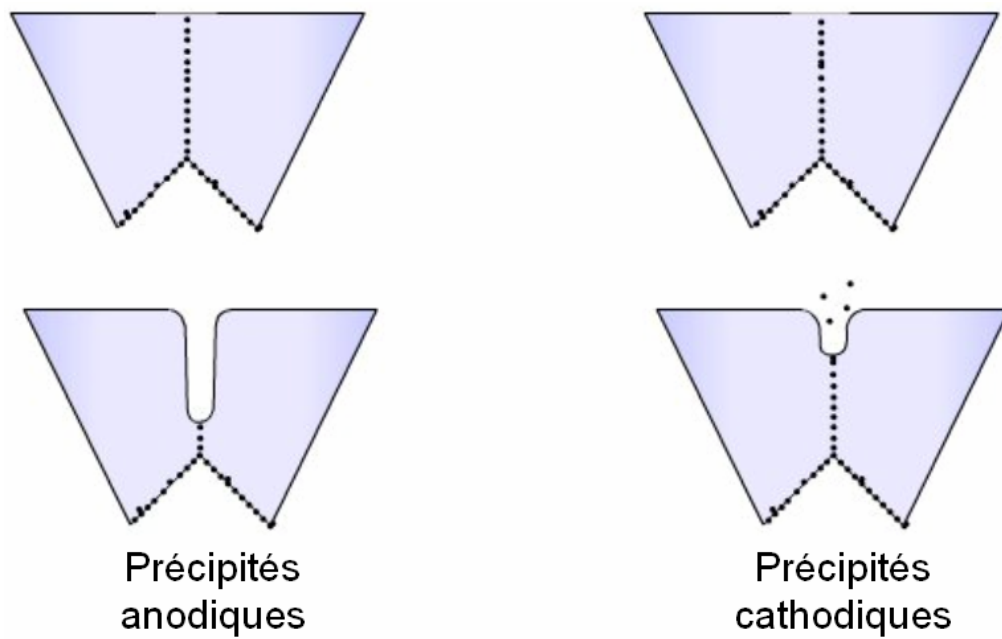


Figure II-19 : Corrosion intergranulaire dans le cas de précipités intergranulaires 1) anodiques, 2) cathodiques [EAAM, 2005].

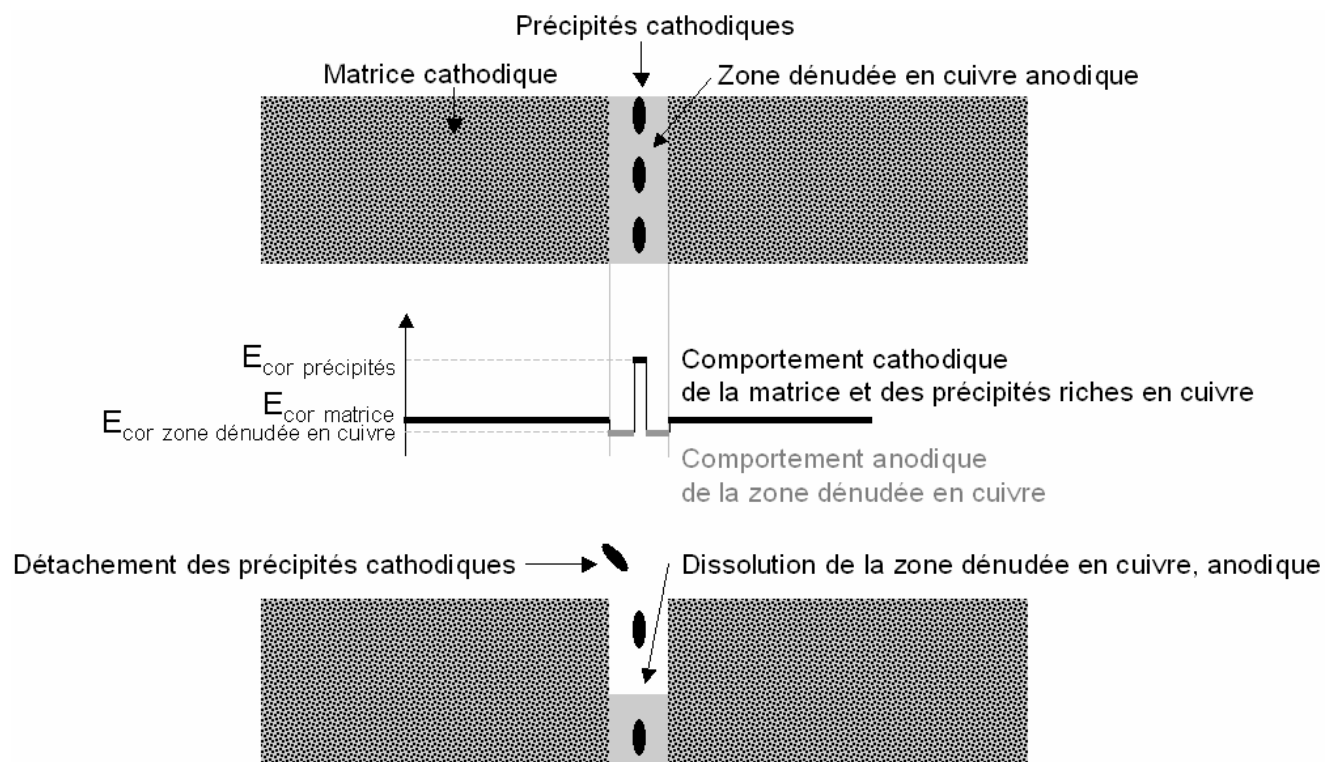


Figure II-20 : Corrosion intergranulaire en présence d'une zone dénudée [EAAM, 2005].

la précipitation de la phase Al_2Cu . Cette précipitation, qui intervient lorsque la trempe est lente, se produit d'abord aux joints de grains. En effet, les précipités germent sur les défauts de structure et les lacunes abondantes aux joints de grains par un processus hétérogène. Cette précipitation va diminuer la teneur en cuivre de la solution solide voisine des précipités. La faible température ou durée de revenu ultérieure entraîne l'impossibilité de voir la diffusion du cuivre depuis la matrice environnante combler ce déficit. La précipitation fine cohérente durcissante, qui intervient lors de la maturation ou du revenu, ne se produira pas au voisinage des joints de grains, faute de cuivre en solution. Au final, l'alliage est constitué de trois phases différentes (Figure II-20) : des précipités Al_2Cu aux joints de grains, la zone dénudée en précipités le long des joints de grains et l'intérieur des grains avec la fine précipitation cohérente. La corrosion intergranulaire résulte de la dissolution préférentielle de la zone dénudée qui est la phase la plus anodique. Des études approfondies sur les alliages de la famille des 2xxx ont permis d'apporter des preuves expérimentales à ce mécanisme de corrosion intergranulaire induite par la présence d'une zone dénudée en cuivre le long des joints de grains.

D'un point de vue électrochimique, deux approches expliquent la corrosion intergranulaire, selon que l'on considère les **potentiels de corrosion** ou les **potentiels de piqûration**.

- La corrosion intergranulaire s'explique par une différence de **potentiel de corrosion** entre la matrice, la zone dénudée en cuivre et les précipités intergranulaires. Au potentiel de corrosion de l'alliage (proche du potentiel de corrosion de la matrice), la zone dénudée en cuivre est polarisée anodiquement et se dissout. Si on considère les potentiels de corrosion de chacune des phases présentes aux joint de grains, présentés dans le tableau II-1, la zone dénudée en cuivre aux joints de grains ($E_{\text{corrosion}} = -730 \text{ mV}$) est bien anodique par rapport à la matrice ($E_{\text{corrosion}} = -605 \text{ mV}$) et aux précipités riches en cuivre ($E_{\text{corrosion}} = -700 \text{ mV}$).
- La corrosion intergranulaire peut également s'expliquer par une différence de **potentiel de « piqûre »** (ou **potentiel de dépasseivation**) entre la matrice, la zone dénudée en cuivre et les précipités intergranulaires. Si le potentiel de corrosion de l'alliage ($E_{\text{corrosion } 1}$) est supérieur au potentiel de dépasseivation de la zone dénudée ($E_{\text{piqûre } 1}$) et inférieure au potentiel de dépasseivation de la matrice ($E_{\text{piqûre } 2}$), seule la zone dénudée en cuivre est dépasseivée et se dissout (Figure II-21). Dans cette approche, la corrosion intergranulaire est envisagée comme

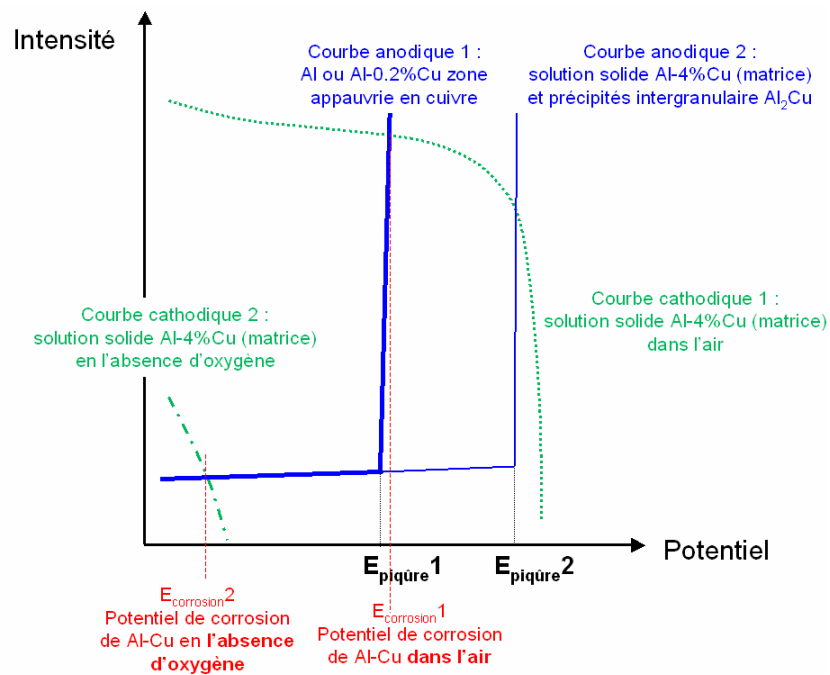


Figure II-21 : Courbe intensité potentiel de l'aluminium et de Al-4%Cu en solution chlorurée d'après [Galvele, 1970] : $E_{\text{piqûre 1}}$: potentiel de piqûre de la zone appauvrie en cuivre et $E_{\text{piqûre 2}}$: potentiel de piqûre de la matrice.

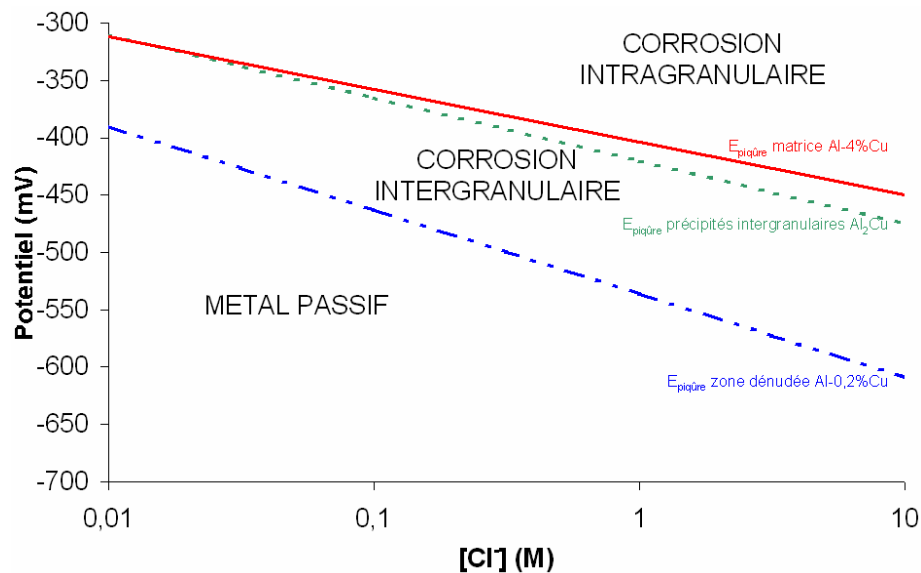


Figure II-22 : Diagramme potentiel de piqûre/concentration en chlorures présentant les différents domaines de sensibilité à la corrosion dans le cas d'un Al-4%Cu sous-revenu d'après [Galvele, 1970].

une corrosion par piqûre aux joints de grains. Des mesures du potentiel de piqûration sur des alliages modèles ont clairement montré que la teneur en cuivre de la solution solide influe directement sur le potentiel de piqûration des alliages Al-Cu [Muller, 1977]. La concentration en cuivre augmente le potentiel de piqûration de l'alliage. Muller a mesuré le potentiel de piqûration de l'aluminium pur (-520 mV) et celui de Al-5.22%Cu (-330 mV) dans NaCl 1 M désaéré. Il a mis en évidence un domaine de potentiel dans lequel la zone dénudée en cuivre est dépassivée alors que la matrice reste passive. Ce domaine de potentiel dépend de la concentration en chlorures (Figure II-22). On peut constater l'importance de l'oxygénation du milieu. En effet, en l'absence d'oxygène, le potentiel de corrosion de l'alliage est décalé vers la gauche ($E_{\text{corrosion } 2}$) et devient inférieur au potentiel de piqûre de la zone dénudée ($E_{\text{piqûre } 1}$) et au potentiel de piqûre de la matrice ($E_{\text{piqûre } 2}$). La corrosion intergranulaire ne peut avoir lieu.

L'identification de chacun des potentiels de rupture avec d'une part la dissolution des joints de grains et d'autre part la dissolution de la matrice est cependant loin d'être établie de façon unanime. En effet, dans le cas du 2024-T351, le premier potentiel de rupture est attribué suivant les auteurs à la dissolution de la zone dénudée en cuivre [Galvele, 1970] [Urushino, 1979] mais aussi à la dissolution des phases S [Guillaumin, 1999] [Zhang, 2003] et le deuxième à la dissolution de la matrice [Galvele, 1970] [Urushino, 1979] [Guillaumin, 1999] mais aussi à la dissolution de la zone dénudée [Zhang, 2003].

Concernant l'existence d'hétérogénéités microstructurales, la présence de la zone dénudée en cuivre aux joints de grains n'a quasiment jamais été observée directement en MET **pour des états sous-revenus**. Dans le cas du 2024-T351, seule une publication fait état d'un gradient de composition chimique avec une zone de 20 nm de part et d'autre du joint de grains ne contenant que 3% de cuivre par rapport à la matrice qui en contient 4% [Guillaumin, 1999]. Par contre, des observations en MET de lames minces d'alliages Al-4%Cu avant et après corrosion dans $\text{KC} + \text{K}_2\text{CrO}_4$ ou $\text{KC} + \text{KMnO}_4$ ont permis d'identifier les régions dissoutes au niveau du joint de grains : les précipités Al_2Cu sont intacts. La dissolution préférentielle touche la zone adjacente aux joints de grains [Garner, 1979].

Pour valider l'hypothèse de corrosion intergranulaire induite par la présence d'une zone dénudée en cuivre le long des joints de grains, d'autres preuves expérimentales indirectes ont été apportées. Plusieurs paramètres de traitements thermiques permettant de faire varier la

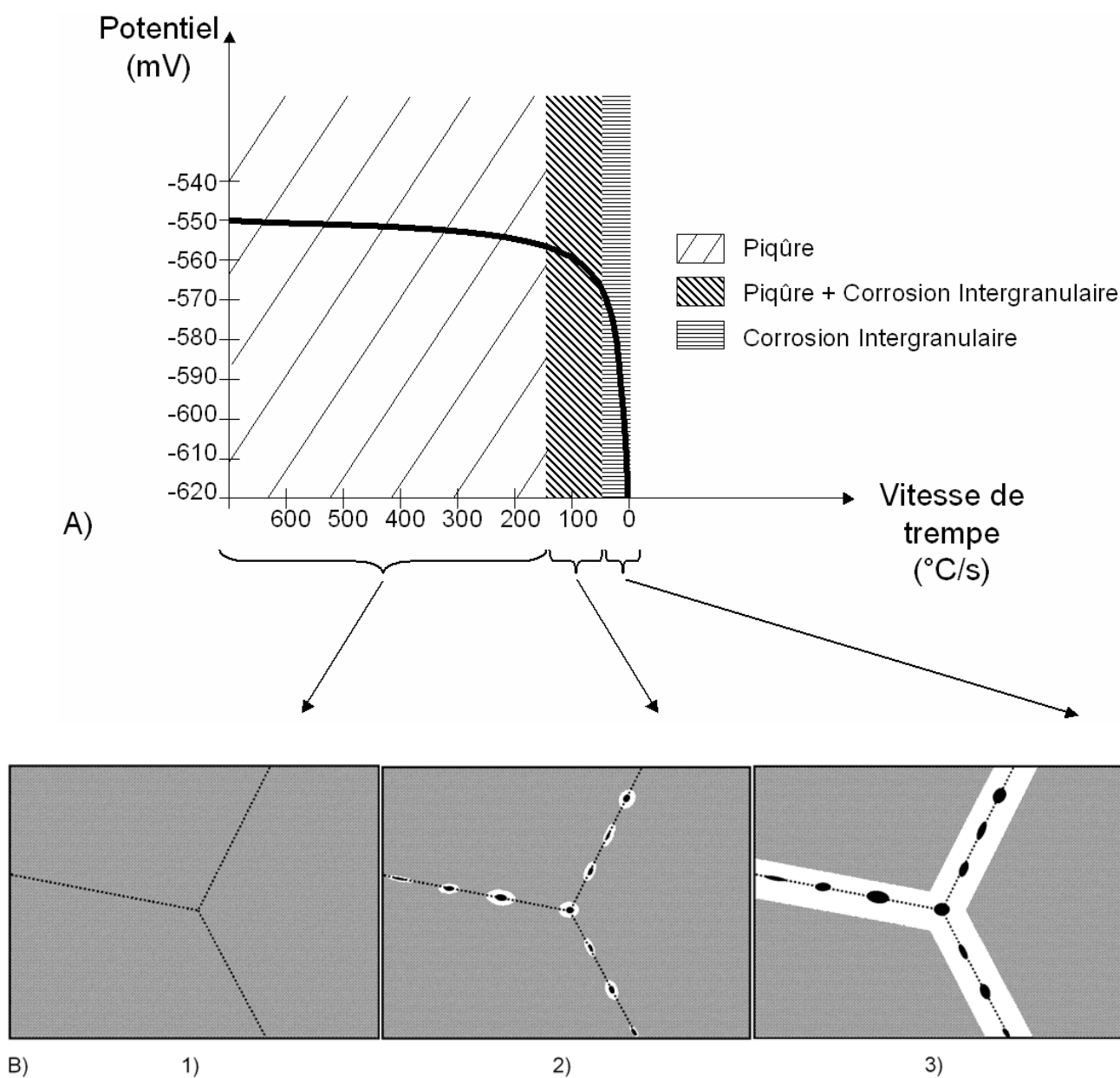


Figure II-23 : A) Effet de la vitesse de trempe sur le potentiel de l'alliage 2024 dans NaCl 0.2 N en lien avec la sensibilité à la corrosion localisée. B) Microstructure associée aux différentes vitesses de trempe : 1) trempe très rapide : pas de précipité intergranulaire, pas de corrosion intergranulaire ; 2) petits précipités aux joints de grains : légère sensibilité à la corrosion intergranulaire ; 3) larges précipités + zone dénudée : corrosion intergranulaire d'après [Ketcham, 1963].

microstructure de l'alliage (présence ou non d'une zone dénudée en cuivre) ont été corrélés avec la susceptibilité à la corrosion intergranulaire. Dans la suite, l'effet de deux de ces paramètres est détaillé : l'**effet de la vitesse de trempe** dans le cas du 2024 [Ketcham, 1963] et l'**effet du revenu** dans le cas d'un alliage Al-4%Cu [Garner, 1979] [Galvele, 1970] [Muller, 1977] et sur le 2024 [Little, 2007] [Zhang, 2003].

La diffusion des atomes de solutés et la germination des précipités aux joints de grains étant des phénomènes thermiquement activés, la formation d'une zone dénudée aux joints de grains dépend de la **vitesse de trempe** (Figure II-23). Lorsque la vitesse est élevée ($>167^{\circ}\text{C/s}$), les précipités n'ont pas le temps de se former aux joints de grains (Figure II-23 B1) : l'alliage n'est sensible qu'à la piqûration, pas à la corrosion intergranulaire (Figure II-23A). Lorsque la vitesse est plus faible, (entre 70 et 167°C/s), de petits précipités apparaissent aux joints de grains (Figure II-23B2) et conduisent à une légère corrosion intergranulaire (Figure II-23A). Enfin, pour une vitesse inférieure à 70°C/s , l'alliage présente trois zones : des précipités intergranulaires, une zone anodique adjacente aux joints de grains et la matrice. Les observations MET montrent de larges précipités aux joints de grains et une zone adjacente affinée par l'électrolyte lors du polissage [Ketcham, 1963].

Galvele et De Micheli [Galvele, 1970] se sont intéressés à l'**effet du revenu** sur la sensibilité à la corrosion intergranulaire des alliages Al-4%Cu. A l'état de solution solide sursaturée (2 h à 550°C et trempe à l'eau), l'alliage constitué d'une seule phase homogène Al-4%Cu (Figure II-24a) n'est pas sensible à la corrosion intergranulaire. Après 2 h de revenu à 176°C , l'alliage présente trois zones : des précipités Al_2Cu aux joints de grains, une zone dénudée en cuivre le long du joint de grains de composition Al-0.2%Cu et la matrice homogène Al-4%Cu (Figure II-24b). En milieu NaCl 0.5 M désaéré, le potentiel de piqûre de ces trois zones vaut respectivement -403 mV, -514 mV et -390 mV. Une étude MET [Garner, 1979] montre clairement **la dissolution de la zone le long des joints de grains, laissant les précipités intacts**. Après un traitement de sur-revenu (1 h à 430°C), les précipités Al_2Cu sont répartis de façon homogène dans la matrice et aux joints de grains (Figure II-24c), l'alliage ne présente pas de corrosion intergranulaire, la matrice se dissout de façon généralisée autour des précipités.

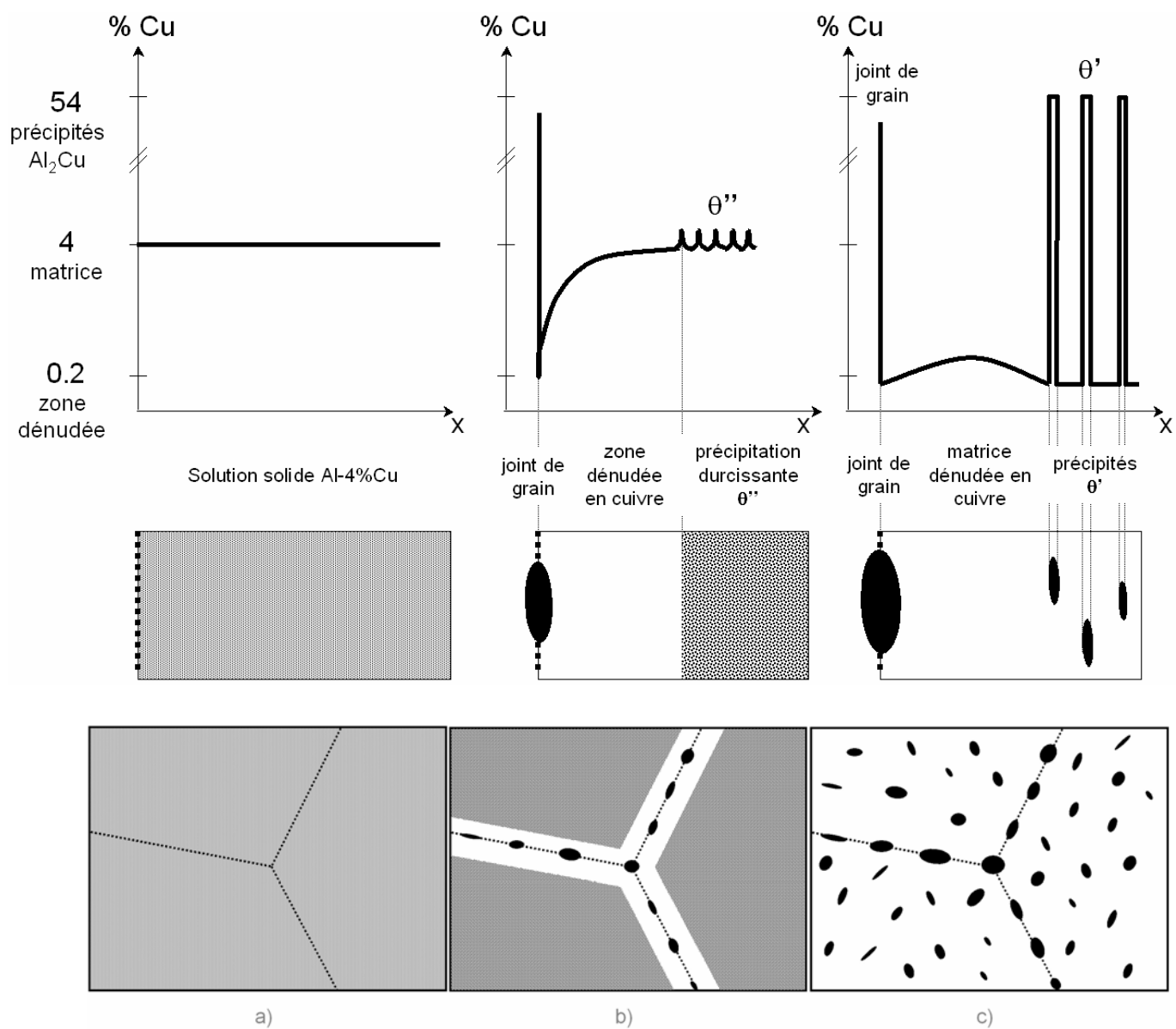


Figure II-24 : Evolution de la microstructure au cours des traitements thermiques : a) solution solide Al-4%Cu, b) microstructure après trempe lente à l'eau à cœur d'une tôle épaisse (état T351) (trempe lente), c) microstructure après revenu au pic de dureté ou après un sur-revenu d'après [Garner, 1979].

Le sur-revenu diminue la susceptibilité à la corrosion intergranulaire à cause de la germination et croissance d'un grand nombre de précipités nanométriques dans la matrice. La concentration en cuivre dans la solution solide diminue globalement. La zone dénudée en cuivre s'étend à toute la matrice : il n'existe plus de différence de potentiel de corrosion entre la matrice et le joint de grains. De même, il n'y a plus de domaine de potentiel dans lequel seule la zone dénudée est dépassivée. L'alliage ne présente qu'un seul potentiel de rupture. Toute la matrice est dépassivée, ce qui se traduit par de la corrosion intragranulaire [Zhang, 2003].

La dépendance de la corrosion intergranulaire avec la vitesse de trempe et le traitement thermique confirment le mécanisme de corrosion préférentielle des zones appauvries en cuivre le long des joints de grains.

1.2.2 Cinétique de corrosion intergranulaire

Dans la littérature, différentes méthodes pour déterminer la cinétique de corrosion intergranulaire ont été utilisées :

- des coupes [Robinson, 1998] ;
- la corrosion de fines feuilles de différentes épaisseurs (« foil penetration ») [Liu, 2004] qui permet de déterminer la cinétique de la fissure la plus rapide qui perfore l'échantillon (pénétration) ;
- la radiographie X qui permet d'observer les sillons intergranulaires in situ avec une précision de l'ordre du micron (sillons d'au moins 1 μm d'épaisseur).

Les cinétiques ont été déterminées en condition de brouillard salin à potentiel libre dans un milieu enrichi en oxydant H_2O_2 (solution EXCO : Norme ASTM G110) dans le sens L et T_L en peau et au cœur d'une tôle de 42 mm d'épaisseur [Robinson, 1998] et dans NaCl 1 M sous bullage d'oxygène à potentiel imposé (-580 mV) pour une tôle de 19 mm dans différentes orientations [Liu, 2004]. Les figures II-25 et 26 présentent les différentes cinétiques obtenues.

Un effet important de la texture morphologique, plus précisément du sens de pénétration de la corrosion a été mis en évidence [Liu, 2004]. La cinétique est beaucoup plus élevée quand la pénétration se fait dans le sens long : un facteur 4 par rapport au sens T_c a été mesuré (Figure II-25).

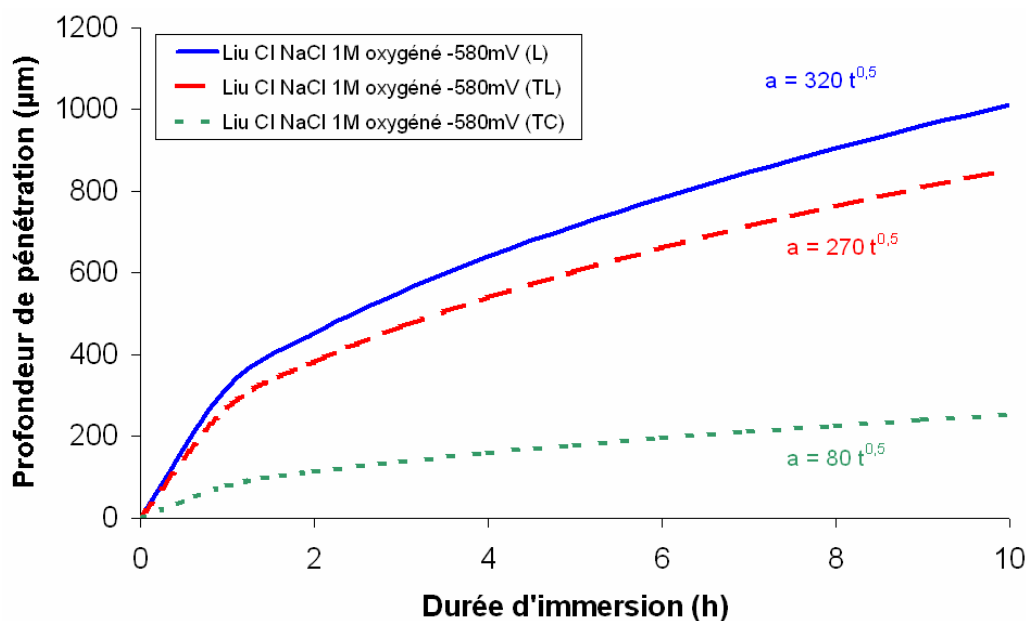


Figure II-25 : Cinétique de corrosion intergranulaire obtenue pour une tôle de 2024-T3 d'épaisseur 1.9 cm dans NaCl 1 M avec bullage d'oxygène et à potentiel anodique imposé (-580 mV) par la technique de « foil penetration ». On note l'effet de l'orientation des échantillons : dans le sens L ($a=320 t^{1/2}$) dans le sens TL ($a=270 t^{1/2}$) et dans le sens TC ($a=80 t^{1/2}$) [Liu, 2004].

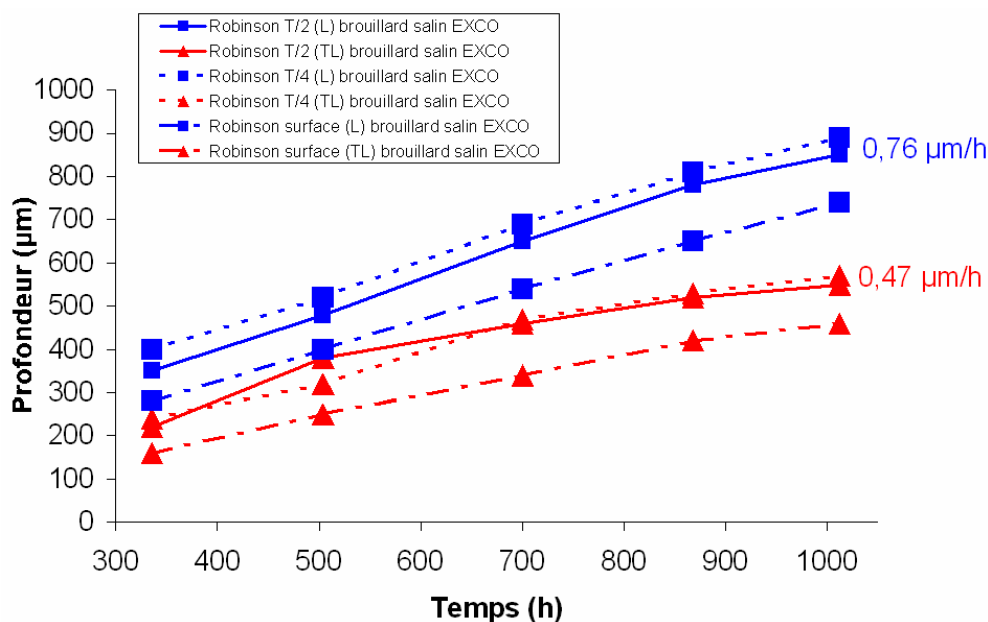


Figure II-26 : Cinétique de corrosion intergranulaire obtenue par Robinson sur 2024-T3 d'épaisseur 42 mm en condition de brouillard salin : milieu EXCO au cœur de la tôle, à mi épaisseur et en peau de la tôle pour une pénétration dans le sens L et TL. La corrosion intergranulaire est plus rapide au cœur de la tôle et dans le sens L [Robinson, 1998].

Un effet du facteur de forme des grains (rapport profondeur sur largeur) a également été mis en évidence [Robinson, 1998]. Des essais ont été réalisés sur des éprouvettes prélevées en différents endroits dans l'épaisseur de la tôle où les grains présentent des facteurs de forme différents. La vitesse (à potentiel imposé en solution EXCO) est plus élevée au « cœur de la tôle » où le facteur de forme des grains est plus important, quel que soit le sens de pénétration de la corrosion. La pénétration dans le sens long est là encore plus rapide que dans le sens T_L .

Pour tenir compte de l'effet du facteur de forme des grains et du sens de pénétration de la corrosion intergranulaire sur la vitesse de corrosion, Robinson a défini la vitesse de corrosion intergranulaire comme la longueur de joints de grains corrodés c'est à dire le chemin parcouru par la corrosion intergranulaire rapporté à la durée d'immersion [Robinson, 1998]. La longueur des joints de grains corrodés étant défini par $(N \times L/2) + (N \times W)$ avec N le nombre de grains pénétrés, L la longueur du grain dans la direction perpendiculaire au sens de pénétration et W l'épaisseur du grain dans le sens de pénétration (Figure II-27). La vitesse de corrosion intergranulaire reste cependant plus rapide dans le sens L par rapport au sens T_L et au cœur de la tôle par rapport à la mi-épaisseur ou à la surface.

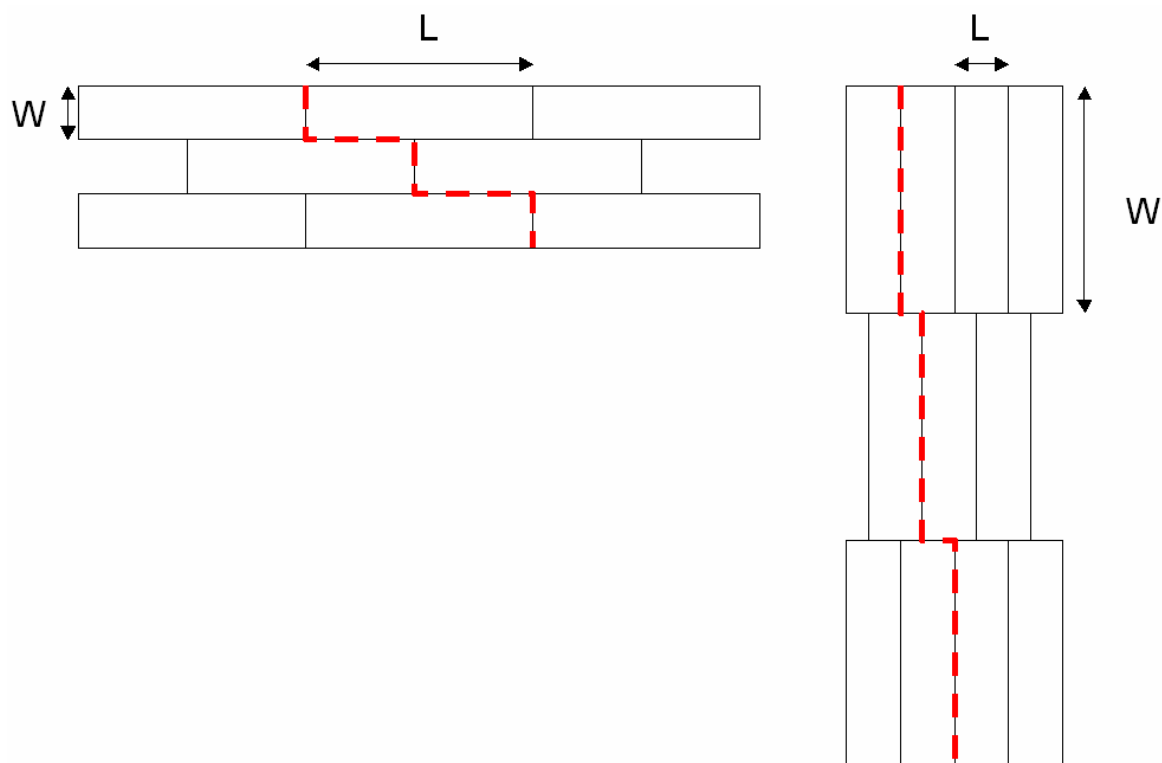


Figure II-27 : Effet du sens de pénétration de la corrosion sur le chemin parcouru par la corrosion.

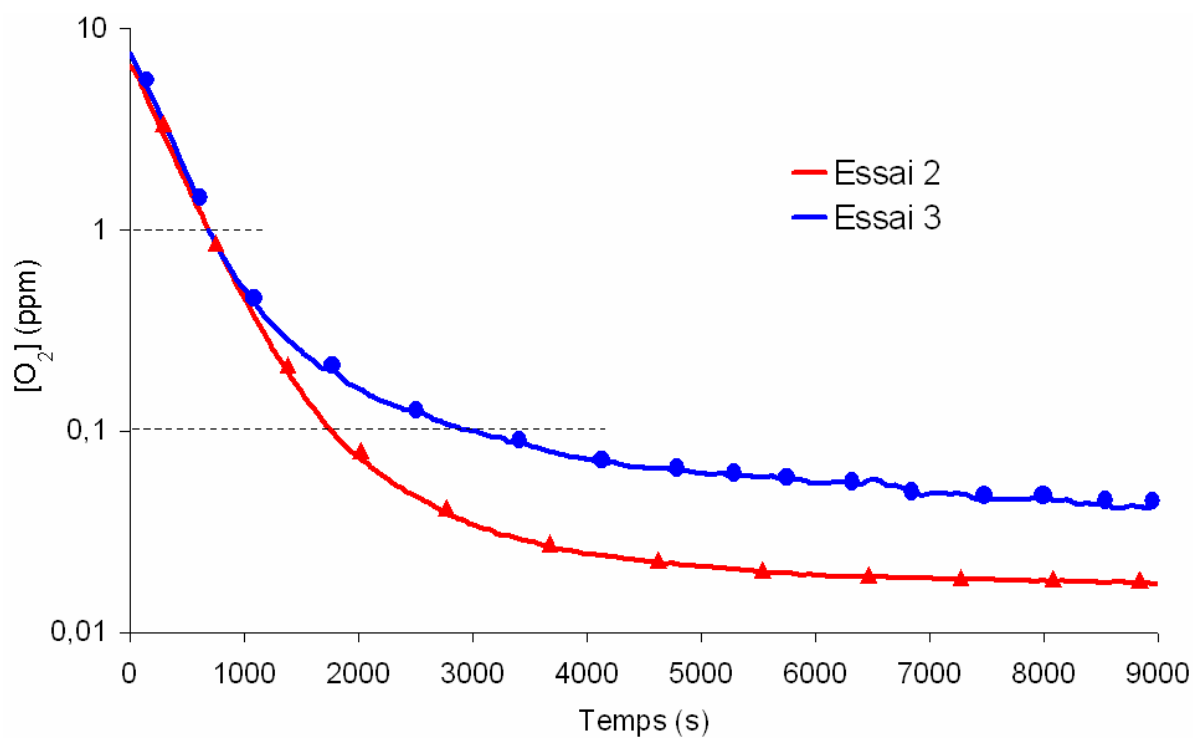


Figure II-28 : Mesure de la concentration en oxygène lors de la désoxygénation de 300 ml de solution NaCl 0.5 M par bullage d'argon. Les deux essais diffèrent par le débit de gaz, qui n'est pas mesuré quantitativement.



Figure II-29 : Immersion en l'absence de contrainte dans NaCl 0.5 M, pH=7, naturellement aérée à potentiel libre.

2 Dispositif expérimental

2.1 Environnement corrosif

Les principaux résultats bibliographiques concernant la corrosion localisée des alliages d'aluminium présentés précédemment nous ont conduit à choisir un milieu corrosif peu agressif pour nos essais, plus représentatif des conditions rencontrées en service. **La solution corrosive utilisée est une solution de chlorure de sodium 0.5 M (30 g de NaCl + 1 l d'eau purifiée) naturellement aérée. Le pH est ajusté à 7** par ajout de quelques gouttes de soude. Comme nous l'avons vu dans l'étude des mécanismes, le rôle de l'oxygène dans la corrosion localisée des alliages d'aluminium est très important. Certains essais ont donc été réalisés en milieu désaéré. La désaération est obtenue par bullage d'argon. La cinétique de désoxygénation de 300 ml de solution a été quantifiée (Figure II-28) : il faut moins de 12 minutes pour obtenir moins d'1 ppm d'oxygène et moins d'une heure pour atteindre moins de 0.1 ppm avec un bullage important. Un bullage modéré (100 bulles par minute) permet de maintenir ensuite le niveau d'oxygène à une valeur inférieure à 0.1 ppm. **Tous les essais sont réalisés à potentiel libre.** Nous avons mesuré des potentiels de l'ordre de -650 mV en milieu aéré et -950 mV en milieu désaéré.

2.2 Description des échantillons

L'étude bibliographique a souligné l'importance de la texture morphologique sur la cinétique de corrosion intergranulaire. La face exposée dans le milieu est le plan (T_C , T_L), c'est à dire que **la pénétration de la corrosion se fait dans le sens long (L)**, le plus sensible. Des cubes (1 cm^3) sont découpés dans le **cœur de la tôle**, enrobés, polis mécaniquement au papier P 1000 puis à la pâte diamantée jusqu'au micron. L'interface résine/échantillon est protégée à l'aide d'un vernis acrylique pour éviter la corrosion caverneuse. Les échantillons sont placés verticalement dans un bécher (Figure II-29) et 100 ml de solution sont ajoutés pour une surface de 1 cm^2 . A la fin de l'essai, les échantillons sont rincés à l'acétone et maintenus dans un bain à ultrasons puis, pour dissoudre les produits de corrosion, trempés 10 min dans une solution de nettoyage à 65°C (17.5 ml H_3PO_4 + 5 g CrO_3 complété avec de l'eau purifiée jusqu'à 1 l) [Liao, 1998]. Des observations en micrographie optique avant et après nettoyage ont montré que ce traitement chimique n'induit pas de corrosion supplémentaire à la surface du métal.

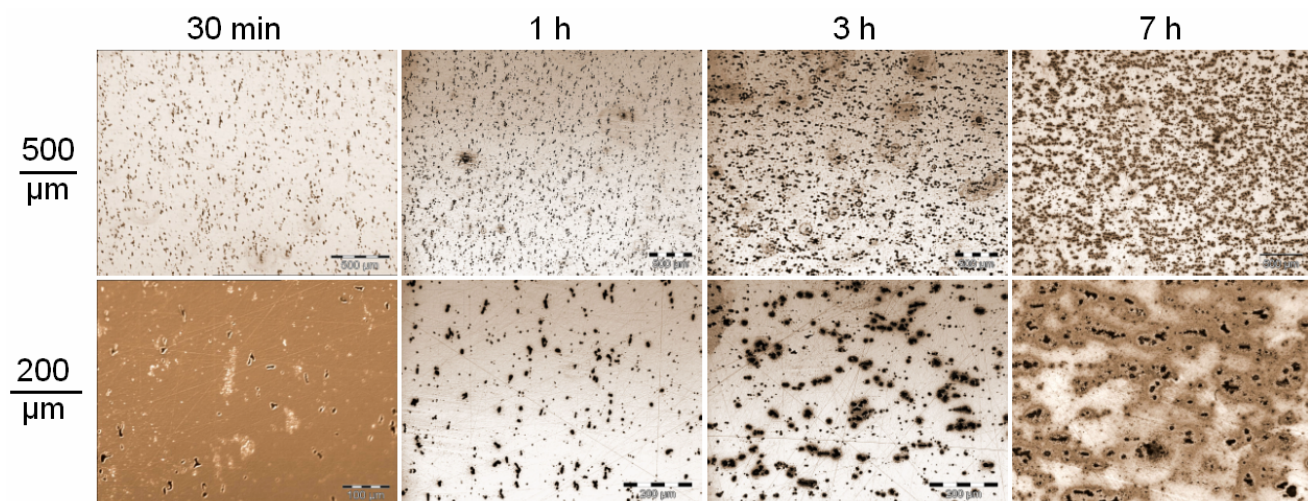


Figure II-30 : Observation de la surface (T_c, T_i) en micrographie optique d'échantillons immergés pendant 30 min, 1 h, 3 h et 7 h dans NaCl 0.5 M, pH=7, naturellement aérée, à potentiel libre.

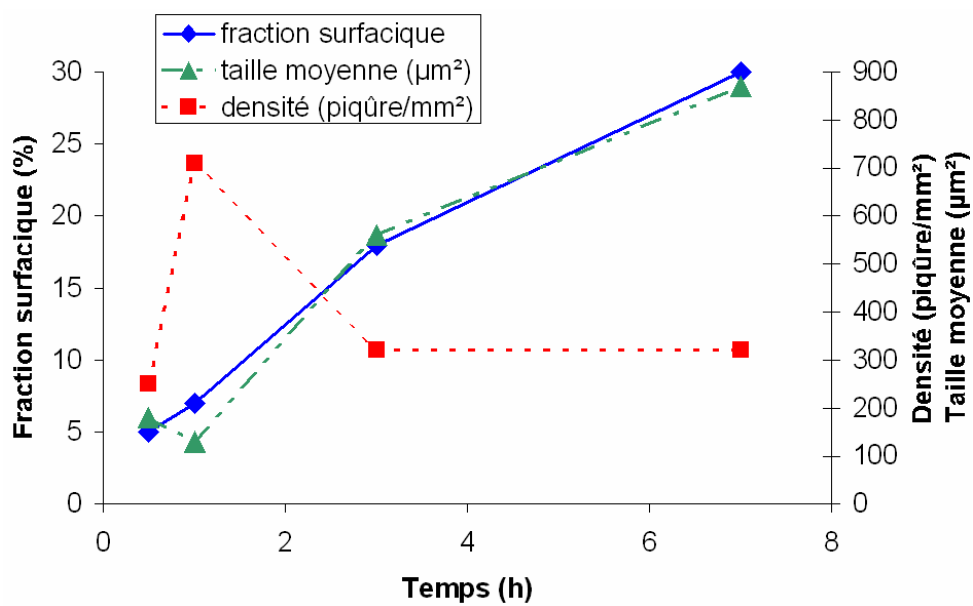


Figure II-31 : Evolution de la fraction surfacique, du diamètre moyen en surface et de la densité des piqûres en fonction de la durée d'immersion. La baisse de la densité est liée à la coalescence des piqûres en surface.

3 Résultats

En observant au microscope optique la surface des échantillons immergés, nous avons constaté la présence des deux types de corrosion localisée présentés précédemment, c'est à dire de la **corrosion par piqûres** et de la **corrosion intergranulaire**.

3.1 Caractérisation de la piqûration

Les piqûres observées sur la surface des échantillons immergés dans la solution NaCl 0.5 M à pH=7 naturellement oxygénée s'amorcent sur les particules intermétalliques. On se trouve donc dans le cas d'une piqûration induite par la présence d'hétérogénéités microstructurales. Les phases d'**amorçage** et de **propagation** sont présentées au vu des résultats obtenus.

3.1.1 Amorçage

Les essais d'immersion à potentiel libre en l'absence de contrainte montrent, en surface, des piqûres alignées dans la direction T_L dont la fraction surfacique augmente avec la durée d'immersion (Figure II-30). Une estimation quantitative de la fraction surfacique, du diamètre moyen des piqûres en surface et de la densité de piqûres a pu être réalisée par analyse d'image, en seuillant les images numériques avec le logiciel ImageJ. La densité de piqûres évolue peu au cours du temps, par contre la taille et par conséquent la fraction surfacique occupée par les piqûres augmentent sensiblement avec la durée d'immersion (Figure II-31). Ceci peut s'expliquer par la **coalescence des piqûres de surface au cours du temps** : leur nombre ne varie plus mais leur diamètre augmente. Ainsi, le nombre de piqûres par unité de surface augmente rapidement pour de faibles durées, puis diminue, alors que la fraction surfacique des piqûres augmente de manière monotone.

Les piqûres s'amorcent sur les particules intermétalliques grossières (> 10 µm) décrites au chapitre I. Suivant leur nature électrochimique, ce sont ces particules ou la matrice autour qui se dissolvent donnant ainsi naissance à une piqûre métastable.

Pour vérifier les données de la bibliographie concernant le comportement électrochimique des particules intermétalliques présentes dans la tôle de l'étude, nous avons réalisé des observations en MEB et des analyses EDX des surfaces immergées dans la solution corrosive NaCl 0.5 M, pH=7, à potentiel libre. Les observations (Figure II-32) confirment le **comportement cathodique**

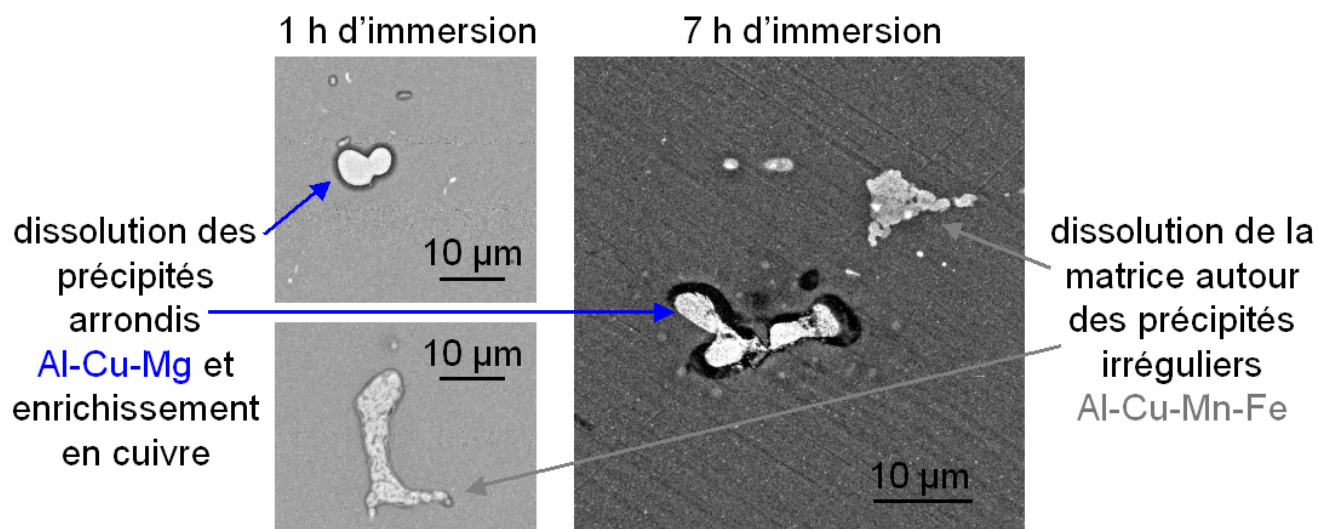


Figure II-32 : Comportement électrochimique des précipités dans NaCl 0.5 M, pH=7, naturellement aérée, à potentiel libre.

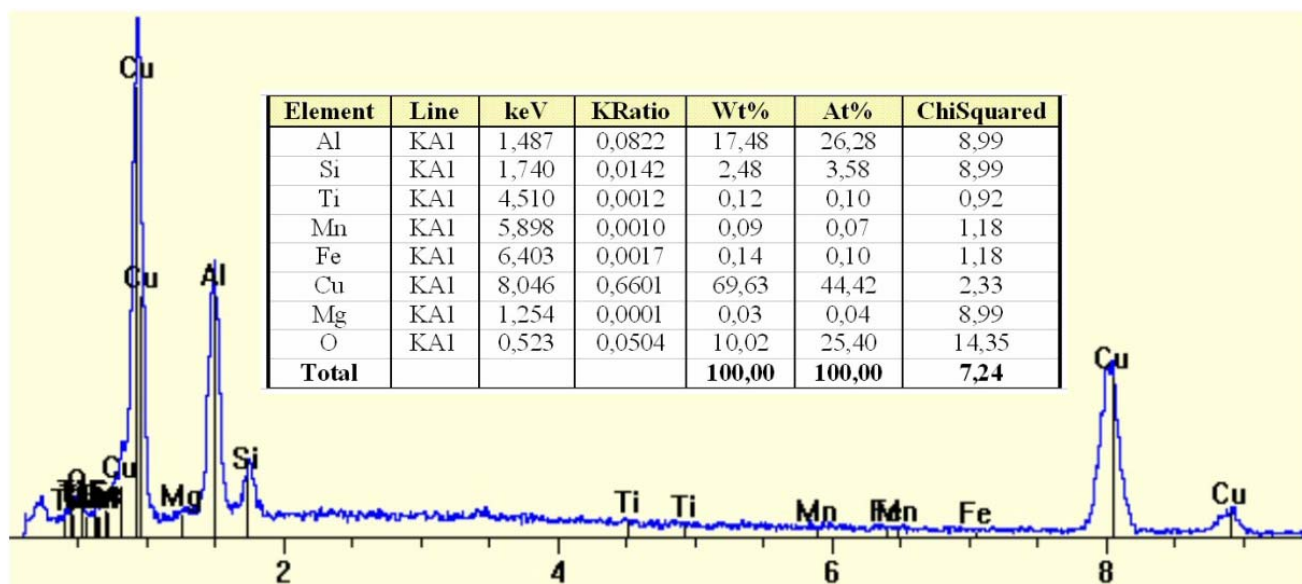


Figure II-33 : Analyse chimique par EDX des précipités arrondis après immersion dans NaCl 0.5 M, pH=7, naturellement aérée, à potentiel libre.

par rapport à la matrice des précipités irréguliers Al-Cu-Mn-Fe : la matrice avoisinante est dissoute. **Les précipités arrondis Al-Cu-Mg** quant à eux **semblent anodiques par rapport à la matrice** qui les entoure : ils sont dissous. Les analyses EDX ont montré un enrichissement en cuivre au niveau des particules arrondies Al-Cu-Mg (Figure II-33), sans permettre de déterminer s'il s'est redéposé ou s'il ne s'est pas dissous. La présence de cuivre sur les particules Al-Cu-Mg permet cependant de supposer qu'il s'agit de **dissolution sélective**. Si le cuivre s'était dissous et redéposé, il aurait plutôt été réduit sur les particules cathodiques Al-Cu-Mn-Fe. Les particules Al-Cu-Mg semblent nettement plus actives que les particules au fer.

3.1.2 Propagation

Les particules intermétalliques jouent un grand rôle, à la fois sur l'amorçage et sur la croissance des piqûres suivant leur densité et leur distribution.

3.1.2.1 Morphologie des piqûres

Les piqûres sont plus profondes que larges. Ceci est dû au sens de pénétration de la corrosion. Comme mentionné dans la bibliographie, les piqûres se propagent par dissolution progressive des particules intermétalliques subsurfaciques. La figure II-34 présente une coupe d'une piqûre avec des cavités correspondantes à la dissolution des particules subsurfaciques.

3.1.2.2 Cinétique de piqûration

La cinétique de piqûration dans le sens long a pu être établie en réalisant des coupes transverses d'échantillons après immersion et en mesurant l'évolution de la profondeur des piqûres en fonction de la durée d'immersion. Les points présentés sur le graphe (Figure II-36a) ont été déterminés statistiquement (12 durées d'immersion différentes, 347 défauts observés). Nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec les modèles issus de la littérature (Figure II-36b). La loi en puissance $1/3$ semble bien adaptée aux temps courts alors que les modèles tenant compte des clusters de particules semblent plus adaptés aux temps longs. Les résultats expérimentaux montrent une grande variabilité. Cette disparité peut s'expliquer par la variation de la taille initiale des particules en surface sur lesquelles s'amorcent les piqûres, par des variations de la distribution en volume des particules (distance entre la particule de surface et les particules sub-surfaciques, taille des particules sub-surfaciques, nombre de particules subsurfaciques exposées suite à la dissolution de la particule en surface, existence de clusters de



Figure II-34 : Coupe d'une piqûre après 10 mois d'immersion dans NaCl 0.5 M, à pH=7, naturellement aérée à potentiel libre : la propagation de la piqûre suit les particules intermétalliques. Au fond de la piqûre, les dernières cavités formées par la dissolution anodique des particules sont visibles.

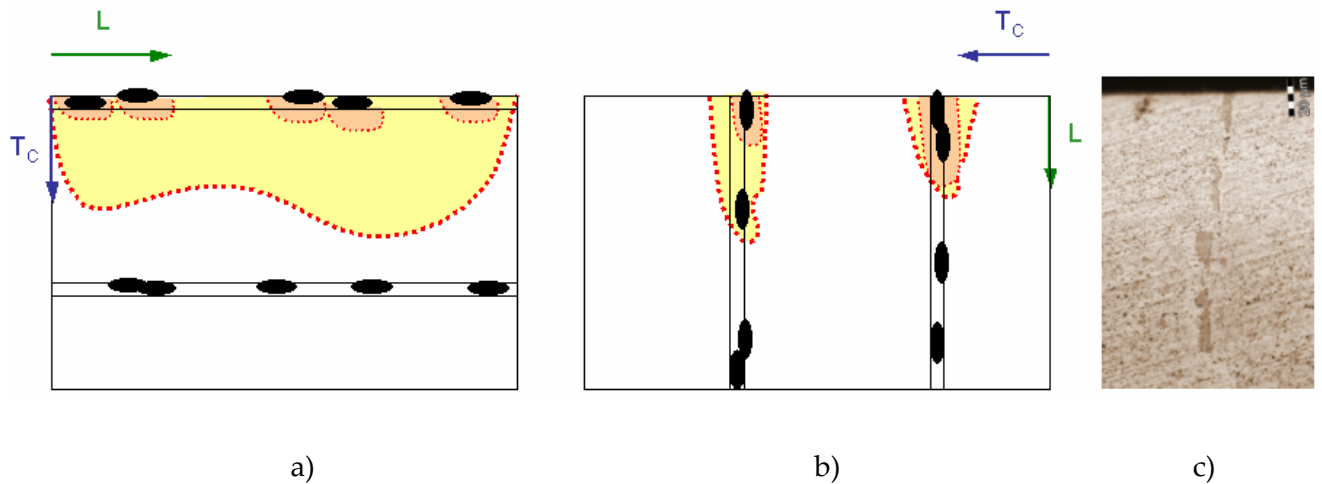


Figure II-35 : Piqûration et coalescence des piqûres dans le sens T_c et L . L'orientation a) favorise la formation de piqûres sévères étendues en surface, alors que la configuration b) (celle de notre étude) favorise la formation de piqûres isolées et profondes, c) coupe polie montrant un alignement de précipités intermétalliques sur 200 μm , avant corrosion.

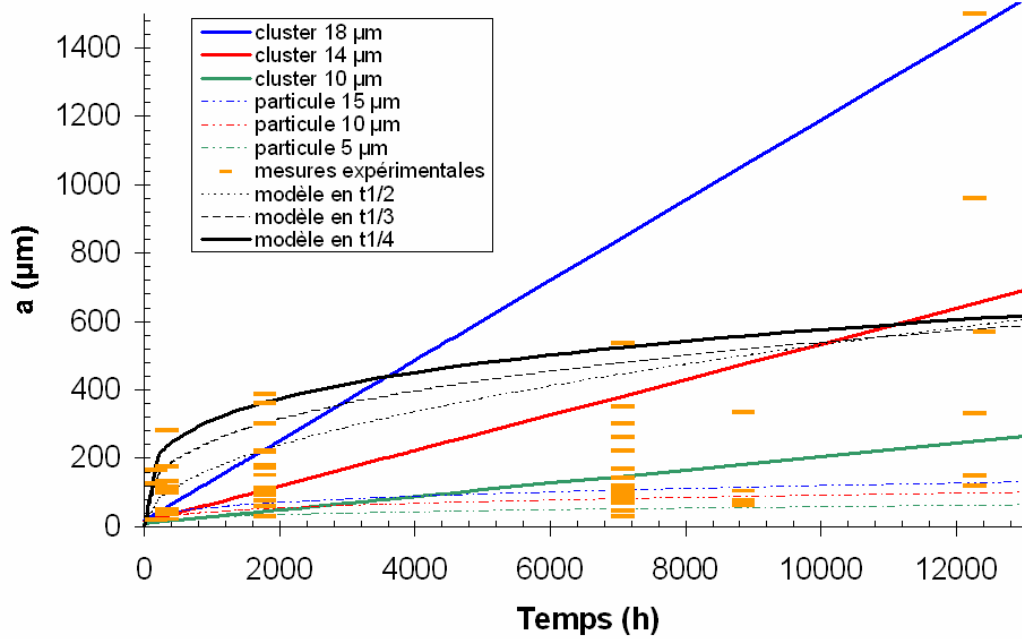
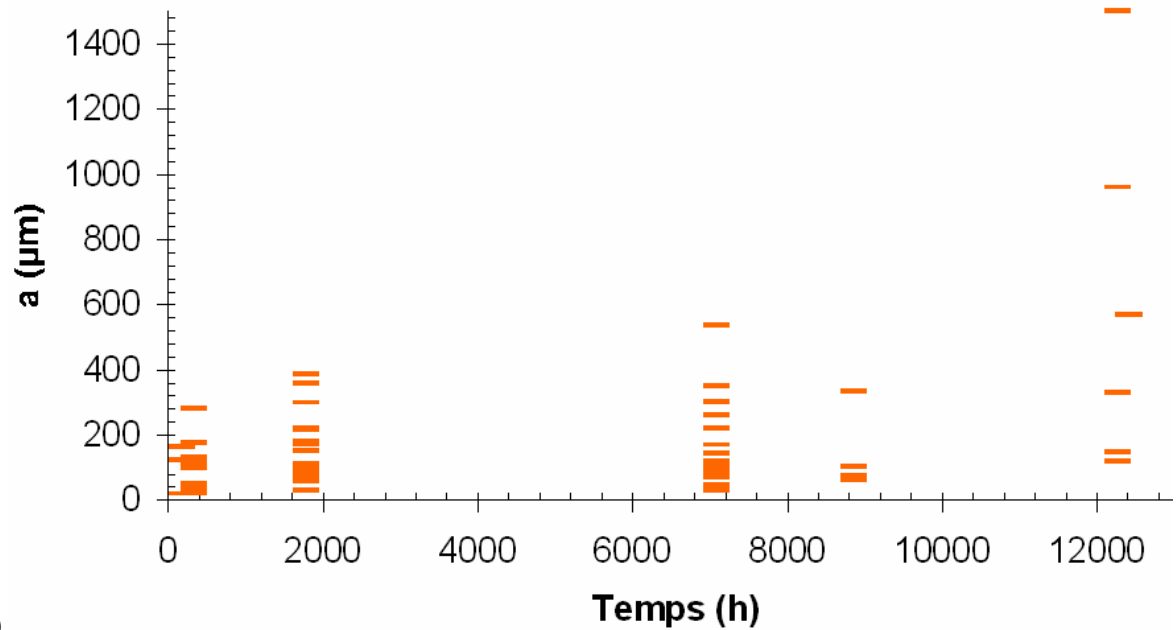


Figure II-36 : a) Cinétiques de piqûration du 2024-T351 dans le sens long dans NaCl 0.5 M, pH=7, à potentiel libre, mesurées sur des échantillons immergés ; b) comparaison avec les différents modèles de piqûration proposés dans la littérature.

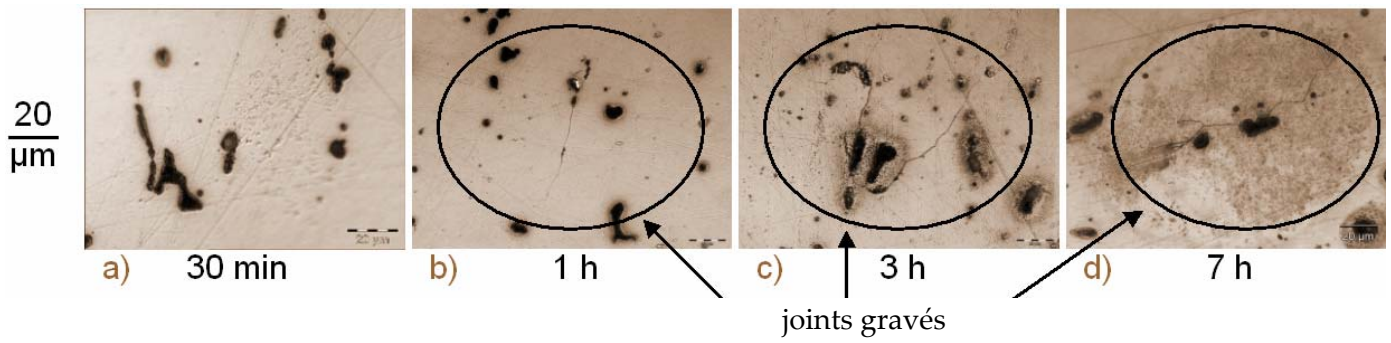


Figure II-37 : Observation du gravage intergranulaire sur la surface (T_c,T_i) en micrographie optique d'échantillons immergés pendant 30 min, 1 h, 3 h et 7 h dans NaCl, 0.5 M, pH=7, à potentiel libre : 1 h constitue la limite d'apparition de la corrosion intergranulaire.

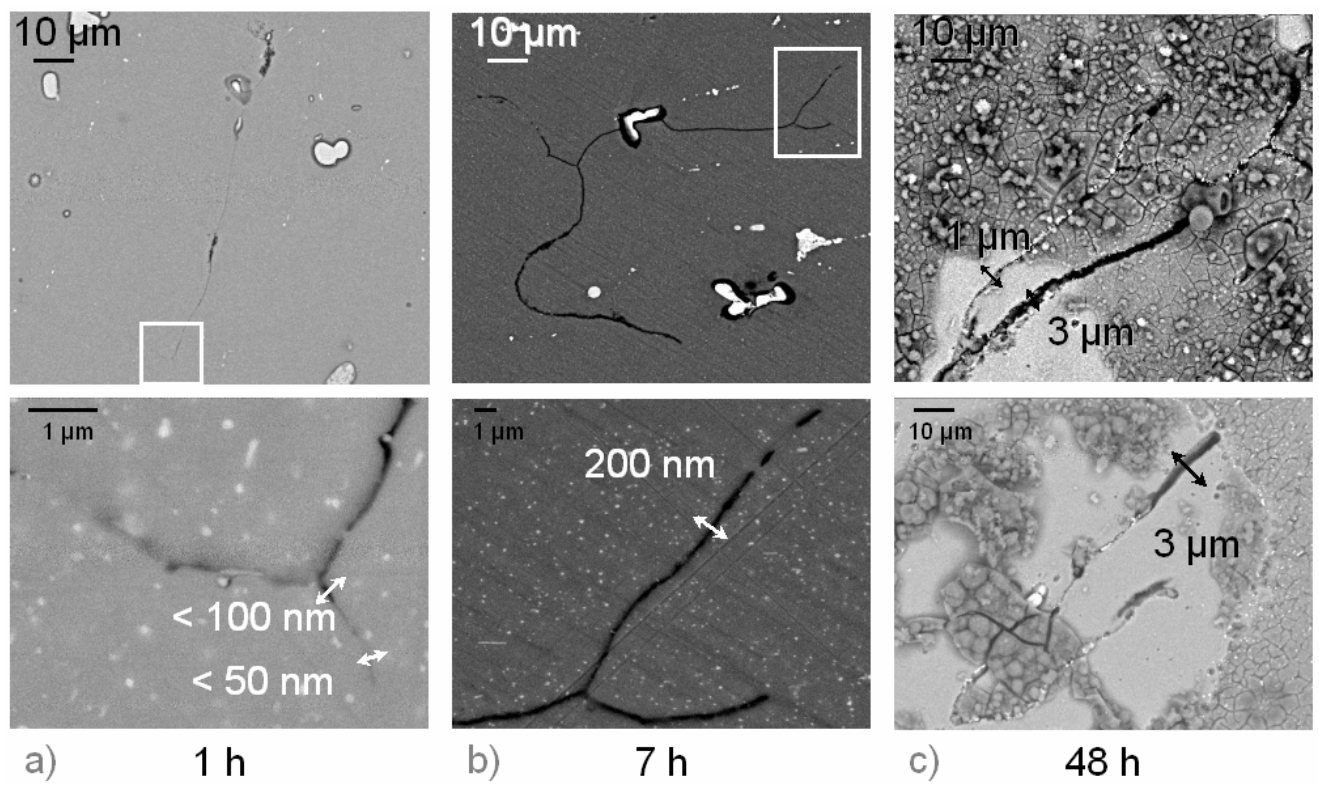


Figure II-38 : Observations en MEB-FEG de l'épaisseur du sillon intergranulaire en surface pour a) 1 h, b) 7 h et c) 48 h d'immersion.

particules...) et/ou par des variations de la densité de courant cathodique qui dépend de la composition de la particule et des conditions électrochimiques dans la piquûre.

Dans notre cas, la face immergée est perpendiculaire à la direction de laminage, les intermétalliques ne forment pas de bandes sur la surface susceptibles de conduire à la coalescence des piquûres (Figure II-35) mais peuvent conduire parfois à des piquûres profondes pour des durées d'immersion très longues : 1.5 mm en 18 mois d'immersion. La plupart du temps cependant, pour des durées d'immersion plus faibles (< 1 mois), **l'intensité de la dissolution est réduite dès le déchaussement du premier précipité laissant un cratère participant peu à l'endommagement**. Par contre, les joints de grains apparaissent particulièrement actifs. Nous allons le détailler dans la suite.

3.2 Caractérisation de la corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire de l'alliage 2024-T351 a été complètement caractérisée en déterminant la morphologie du défaut, en quantifiant sa cinétique et en reconstituant son évolution en cours d'immersion.

3.2.1 Morphologie des défauts de corrosion intergranulaire

Des joints de grains corrodés ont été observés sur la surface des échantillons après différentes durées d'immersion. En milieu naturellement oxygéné NaCl 0.5 M, pH=7 à potentiel libre (≈ -650 mV), un sillon de corrosion intergranulaire est visible dès les premières heures d'immersion (Figure II-37b). **Une heure semble constituer la limite d'apparition de la corrosion intergranulaire** (Figure II-37a-d). En effet, suite à 1 h d'immersion, deux zones gravées ont été observées sur une surface d'1 cm², alors qu'après 30 min d'immersion, sur une surface comparable, aucun gravage intergranulaire n'a pu être détecté optiquement (Figure II-37a). Dans les premiers instants de l'immersion, les piquûres ne semblent pas être un prérequis à la formation des sillons intergranulaires. Des joints de grains gravés ont été observés en l'absence de toute trace de piquûration.

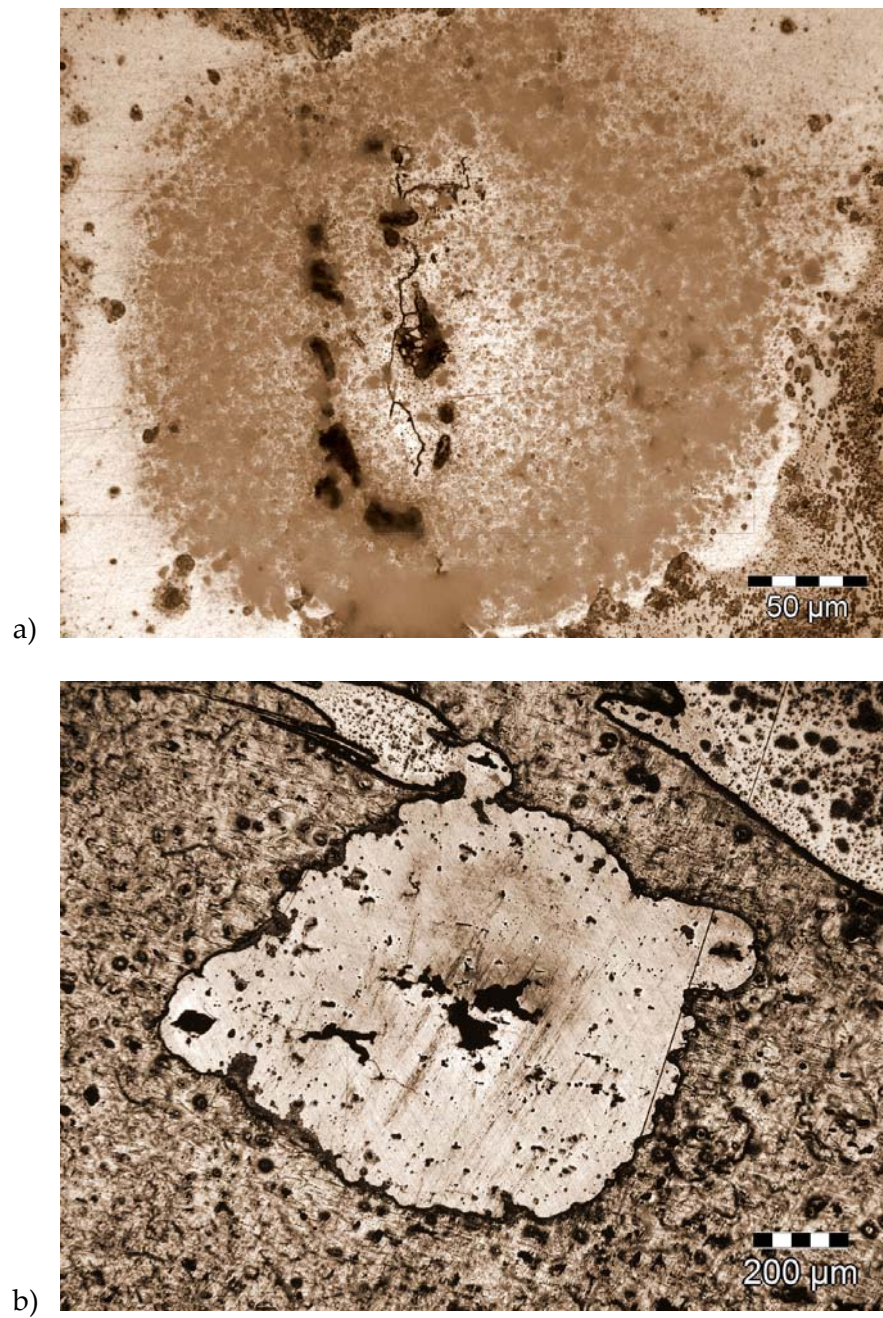


Figure II-39: Observation en micrographie optique du halo formé sur la surface (T_c, T_l) a) après 12 h d'immersion sans nettoyage chimique et b) après 14 jours d'immersion après nettoyage chimique (à droite).

L'observation en MEB-FEG de la surface exposée montre qu'au tout début de la corrosion intergranulaire (1 h d'immersion), le sillon de dissolution est très fin : quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur (Figure II-38a). Lorsque le temps d'immersion augmente, le sillon s'élargit et atteint quelques microns au bout de 48 h (Figure II-38c).

La répartition des joints de grains gravés n'est pas homogène. Plusieurs joints de grains sont gravés dans une même zone (Figure II-37c et 38b), la surface avoisinante ne présentant que des piqûres. Après une certaine durée d'immersion, un **halo circulaire** se forme autour des zones de **corrosion intergranulaire** (Figure II-39a). Ces halos sont souvent associés dans la littérature au phénomène de piqûration et à la localisation des réactions anodiques et cathodiques sur des sites différents au cours du développement de la piqûre [Liao, 1998]. Les réactions cathodiques localisées sur la surface extérieure du matériau produisent des ions OH^- qui provoquent une légère augmentation du pH autour de la piqûre sur l'ensemble de la zone où la réaction cathodique est localisée, entraînant la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Sous les dépôts d'oxyde, les zones (cathodiques) sont peu attaquées. Dans notre cas, les halos sont **systématiquement** observés autour des zones intergranulaires dissoutes. Ils semblent davantage liés aux défauts intergranulaires qu'aux piqûres. Certes, lorsque les durées d'immersion sont importantes, les piqûres envahissent toute la surface de l'échantillon. Il est alors impossible de dissocier les deux phénomènes de corrosion localisée. Mais la formation des halos autour des zones de corrosion intergranulaire témoigne d'une activité très intense de ces zones. Les piqûres participent vraisemblablement à la propagation de la corrosion intergranulaire mais n'engendrent pas à elles seules une telle activité.

La morphologie typique d'un défaut de corrosion intergranulaire dans les premières heures de l'immersion (7 h) a été caractérisée dans les trois dimensions : épaisseur, largeur, profondeur grâce aux observations de la surface immergée (plan T_L , T_C), de coupes (plan T_C , L) et du faciès après rupture en traction (plan T_L , L).

- Le sillon de dissolution est très fin : quelques centaines de nanomètres d'épaisseur (Figure II-38b) sur toute la profondeur du défaut (Figure II-39).
- Il s'étend sur quelques centaines de micromètres de large en surface (Figure II-40) et peut toucher plusieurs joints de grains (Figure II-37d et 38b) ;

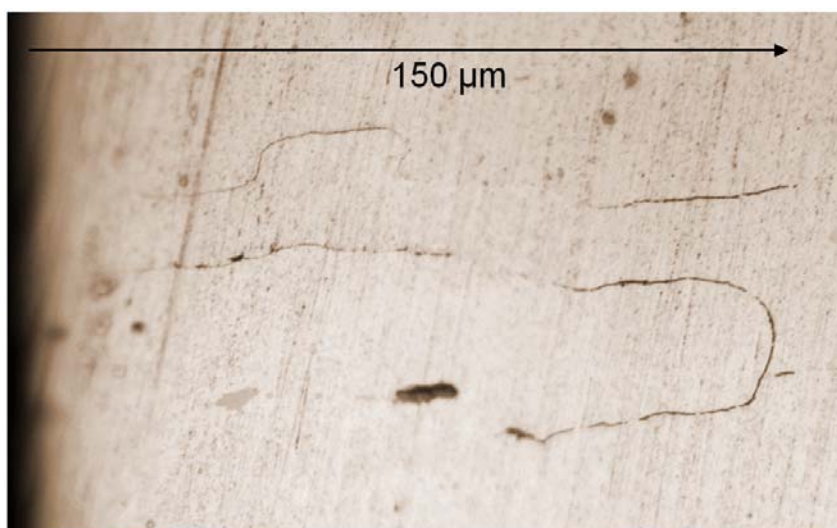


Figure II-40 : Coupe transverse montrant des défauts de corrosion intergranulaire après 7 h d'immersion dans NaCl 0.5 M, pH=7, à potentiel libre. La corrosion atteint une profondeur caractéristique de 200 μm . L'épaisseur de la dissolution est constante, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Le rapport profondeur sur épaisseur est particulièrement important, ce qui confère à ce défaut une capacité élevée de confinement du milieu dès les premiers instants de la corrosion.

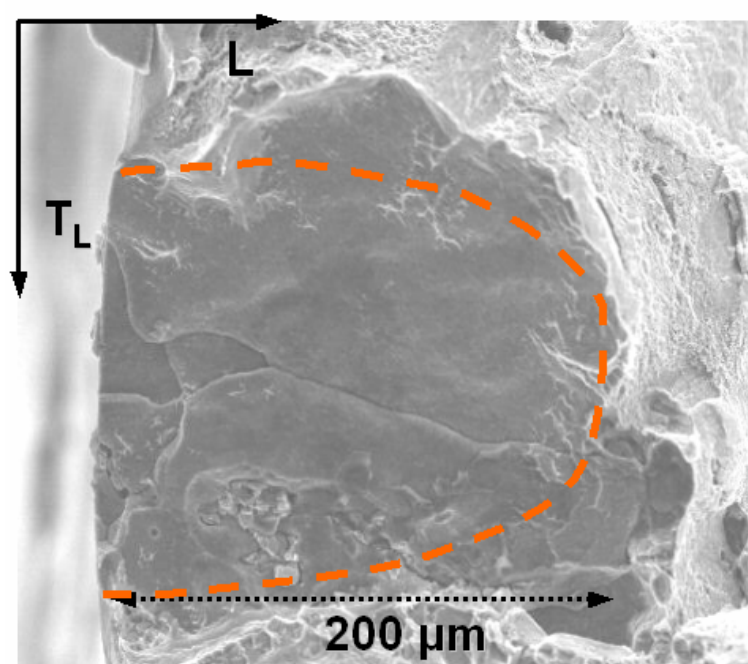


Figure II-41 : Faciès de rupture après ouverture en traction d'une éprouvette immergée 7 h en l'absence de contrainte appliquée dans NaCl 0.5 M, pH=7, à potentiel libre. Le défaut de corrosion intergranulaire a une forme semi-elliptique. Il atteint une profondeur caractéristique de 200 μm . Sa largeur (sens T_L) vaut une centaine de micromètres.

- Il atteint une profondeur moyenne de 200 μm au bout de seulement 7 h d'immersion (Figure II-40 et 41);
- Il a une forme semi-elliptique dans le plan (T_L , L) (Figure II-41).

Le rapport profondeur sur épaisseur (Figure II-40) est remarquable : de l'ordre de 200 μm sur 50 nm, ce qui implique une **capacité de confinement du milieu très forte** dès les premiers instants d'immersion.

En coupe, nous n'avons pas observé de corrosion feuilletante (déchaussement des joints de grains), même pour des durées d'immersion très importantes. En premier lieu, l'absence de corrosion feuilletante peut être due à la composition chimique du milieu, peu oxydant par rapport aux milieux utilisés conventionnellement dans les études de corrosion feuilletante. Le second facteur qui limite l'apparition de la corrosion feuilletante dans notre cas est l'orientation dans le sens L : la pénétration se fait dans le sens de la profondeur plutôt qu'en surface. La croissance latérale des défauts est limitée, ce qui rend difficile l'ouverture mécanique des joints de grains suite au gonflement des produits de corrosion. En revanche, on peut penser que lorsque le matériau sera soumis à une contrainte extérieure perpendiculaire au sens long, dans le sens travers court de la tôle par exemple, la contrainte exacerbe l'effet de coin des produits de corrosion et donc la pénétration de la corrosion.

3.2.2 Cinétique de corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire apparaît quasi immédiatement après l'immersion (en moins d'une heure) et les défauts obtenus après seulement quelques heures sont très profonds (200 μm en 7 h). Ces premières informations peuvent paraître assez inquiétantes vis à vis de la tenue en service. C'est pourquoi nous avons poussé plus avant la quantification de la cinétique de corrosion intergranulaire. Cette cinétique va servir de référence pour la suite, notamment pour caractériser la corrosion sous contrainte (Chapitre III) qui est très souvent de nature intergranulaire dans les alliages d'aluminium.

La cinétique de corrosion intergranulaire dans le sens long a été caractérisée en mesurant l'évolution de la profondeur des défauts de corrosion intergranulaire en fonction de la durée

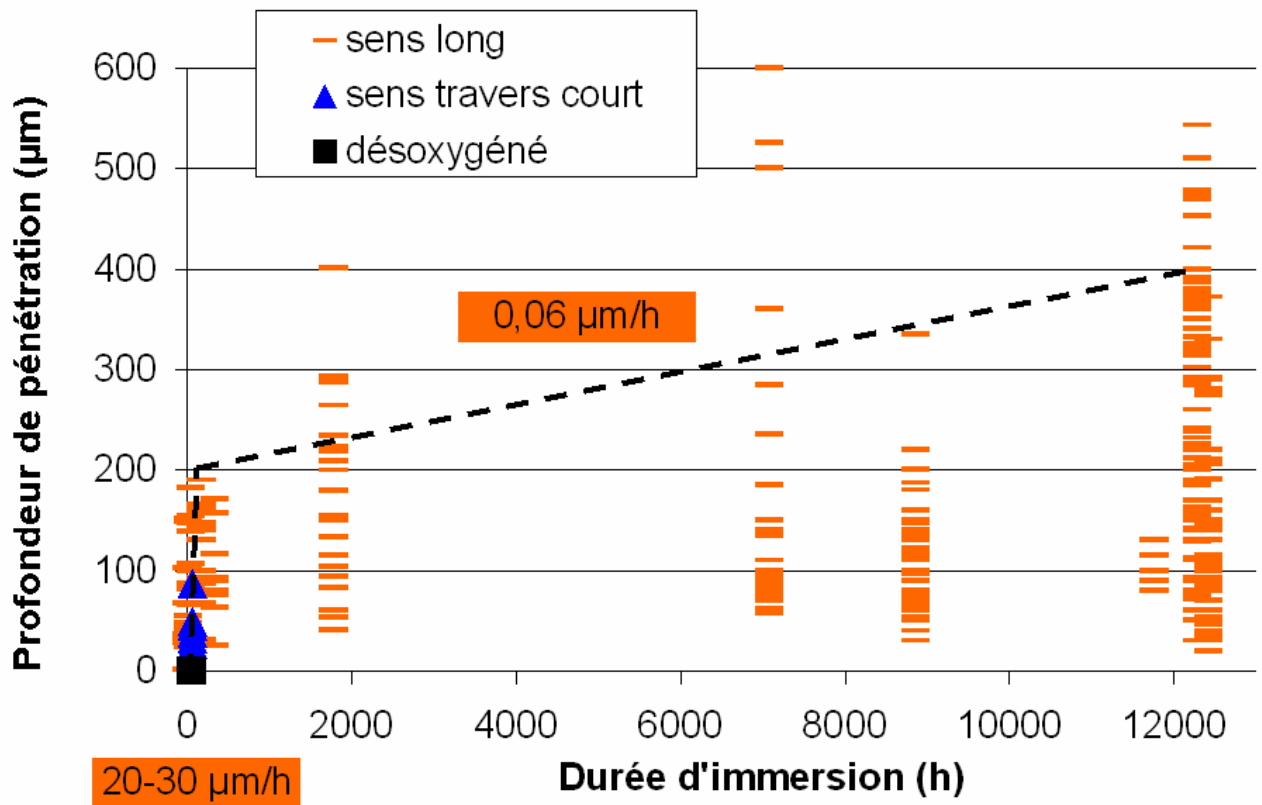


Figure II-42 : Cinétique de corrosion intergranulaire en l'absence de contrainte appliquée du 2024 dans NaCl 0.5 M, pH=7 à potentiel libre. Elle est très rapide aux premiers instants et conduit à la formation d'un défaut moyen de 200 μm de profondeur en quelques heures, puis ensuite décroît très fortement. Chaque trait horizontal correspond à un défaut.

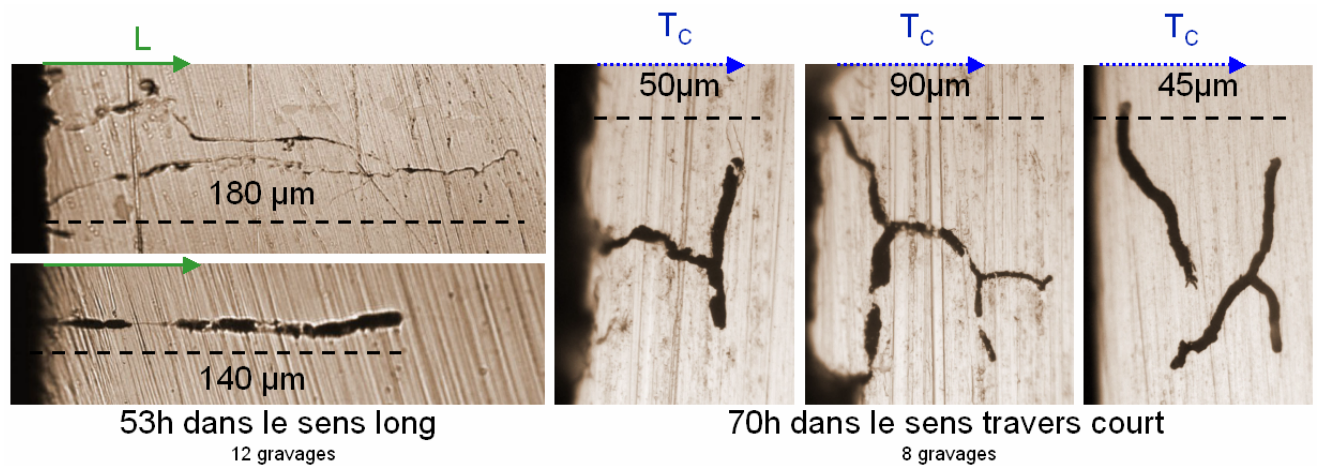


Figure II-43 : Coupes transverses d'échantillons immergés dans NaCl 0.5 M, pH=7, pénétration de la corrosion a) dans le sens long et b) dans le sens travers court.

d'immersion (Figure II-42). Plusieurs méthodes ont été mises au point pour caractériser cette cinétique.

- Des coupes transverses ont été réalisées sur des échantillons massifs. La profondeur est déterminée après polissage des coupes par mesure en micrographie optique.
- Des essais sur des éprouvettes minces corrodées, rincées, mises sous vide et rompues en traction ont également été menés au laboratoire. L'observation post-mortem des faciès de rupture au MEB donne directement la profondeur maximale du défaut.
- Enfin, une méthode de polissages successifs de la surface exposée en utilisant des empreintes de dureté pour déterminer l'épaisseur de matière enlevée à chaque polissage a été mise en place. La profondeur de pénétration de la corrosion intergranulaire est ainsi déterminée avec une précision de l'ordre du micron.

La méthode de polissages successifs est très précise mais fastidieuse et peu adaptée à des profondeurs de pénétration élevées. L'enlèvement de matière atteint au maximum 10 μm à chaque polissage pour des empreintes de dureté de 50 μm . Les mesures sur les faciès de rupture permettent d'obtenir directement la profondeur maximale mais il est difficile de différencier la piqure du sillon intergranulaire. De plus, nous ne pouvons écarter toute possibilité d'interaction entre la corrosion intergranulaire et la traction, dans l'hypothèse d'un séchage incomplet du fond de défaut après l'exposition au milieu.

Les valeurs présentées sur le graphe (Figure II-42) sont celles déterminées statistiquement (347 défauts mesurés) par des observations optiques sur les coupes transverses d'échantillons massifs. Chaque trait horizontal correspond à un défaut. Dans un premier temps, seul le sillon intergranulaire est considéré, la piquuration n'est pas prise en compte.

Aucune trace de corrosion intergranulaire n'a été observée en milieu désoxygéné (carrés noirs sur la figure II-43).

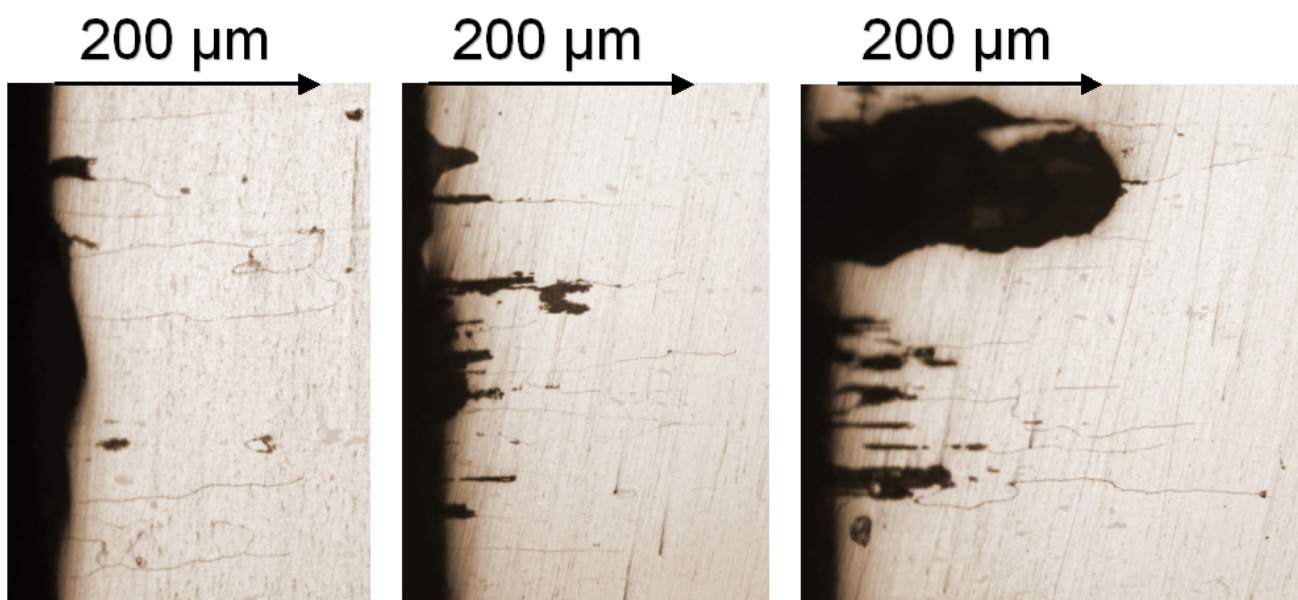


Figure II-44 : Multifissuration latérale après 18 mois d'immersion dans NaCl 0.5 M, pH=7, naturellement aéré, à potentiel libre.

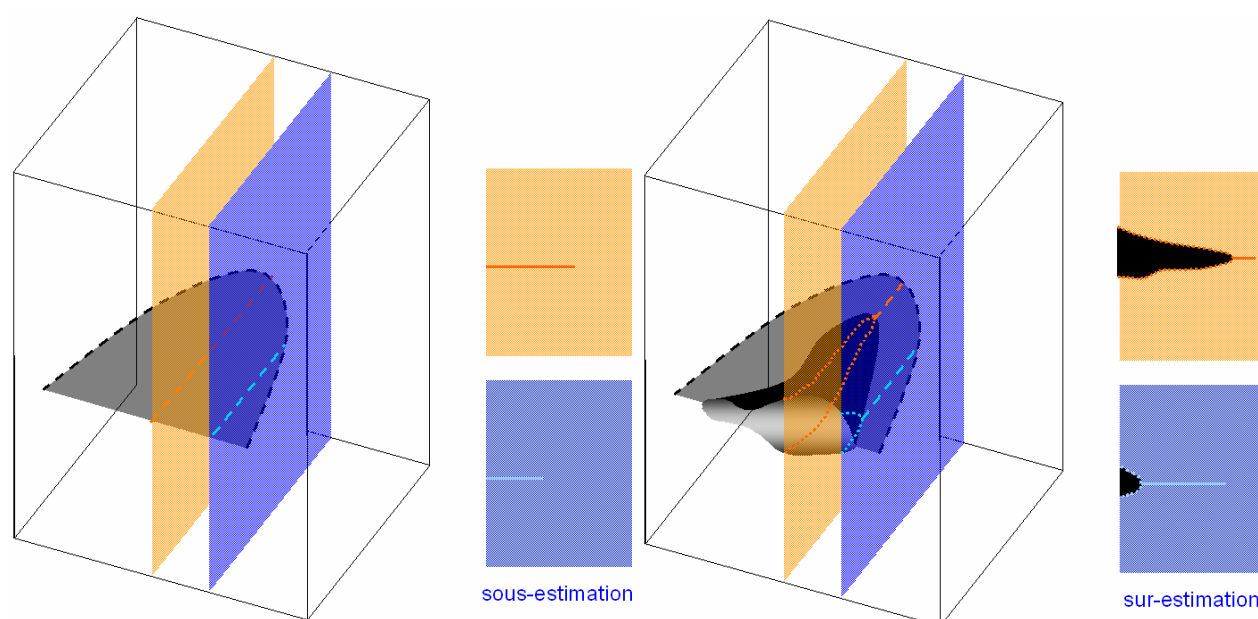


Figure II-45 : Disparités des profondeurs de corrosion intergranulaire mesurées en fonction de la coupe (plans bleus et oranges) : a) dans les premiers instants de l'immersion, sous-estimation possible de la profondeur de la corrosion intergranulaire, b) après plusieurs centaines d'heures : sur-estimation possible de la profondeur du sillon intergranulaire par rapport à la profondeur de la piqûre.

Comme mentionné dans la bibliographie, la cinétique de dissolution des joints de grains dans le sens travers court (symbolisée par des triangles bleus sur la figure II-42) est plus faible que dans le sens long. Dans le sens travers court, les grains mesurent en moyenne 100 μm de «profondeur». La corrosion intergranulaire s'étend sur plusieurs grains en profondeur (Figure II-43b). Il semble que les nœuds triples et le changement de joint de grains constituent un frein à la propagation de la corrosion intergranulaire (Figure II-44) : en 70 h, la corrosion intergranulaire n'a pénétré au maximum que de 100 μm . Le sillon est très large, ce qui montre que le phénomène est plus lent. Cependant, si on considère le « chemin » cumulé parcouru par la corrosion et pas la profondeur maximale atteinte, à la manière de Robinson [Robinson, 1998] pour tenir compte du facteur de forme des grains, le chemin parcouru par la corrosion est sensiblement le même. Dans le sens travers court, le sillon se divise rapidement latéralement, ce qui freine sa progression en profondeur.

La cinétique a été complètement caractérisée dans le sens long. **Deux régimes de vitesses de corrosion intergranulaire ont pu être mis en évidence.** Un régime de corrosion intergranulaire **très rapide** pendant les premières heures d'immersion : **200 μm en 7 h**, puis un régime beaucoup plus **lent** : **0.06 $\mu\text{m}/\text{h}$** .

Ces résultats ne sont pas directement comparables avec ceux de la littérature. En effet, les cinétiques de corrosion intergranulaire publiées dans la littérature ont été déterminées soit dans un milieu fortement enrichi en oxydant avec H_2O_2 (Norme ASTM G110) à potentiel libre, soit à potentiel imposé en milieu désaéré. Les cinétiques sont beaucoup élevées que celle déterminée dans cette étude. Les études de corrosion localisée dans un milieu similaire à celui étudié ici se concentrent sur la piqûration et évoquent très rarement la corrosion intergranulaire.

Pour des durées d'immersion importantes, l'observation des coupes transverses a mis en évidence la présence de piqûres larges et profondes et en avant de celles-ci, des sillons de corrosion intergranulaire. La corrosion intergranulaire semble atteindre une profondeur critique aux alentours de 200 μm quelque soit la durée d'immersion (Figure II-44). Cette profondeur a été mesurée pour les essais courts en l'absence de piqûre et a été quasiment systématiquement observée en avant des piqûres profondes pour les essais longs. Aucun sillon de plus de 200 μm de profondeur n'a été observé sans piqûre sévère.

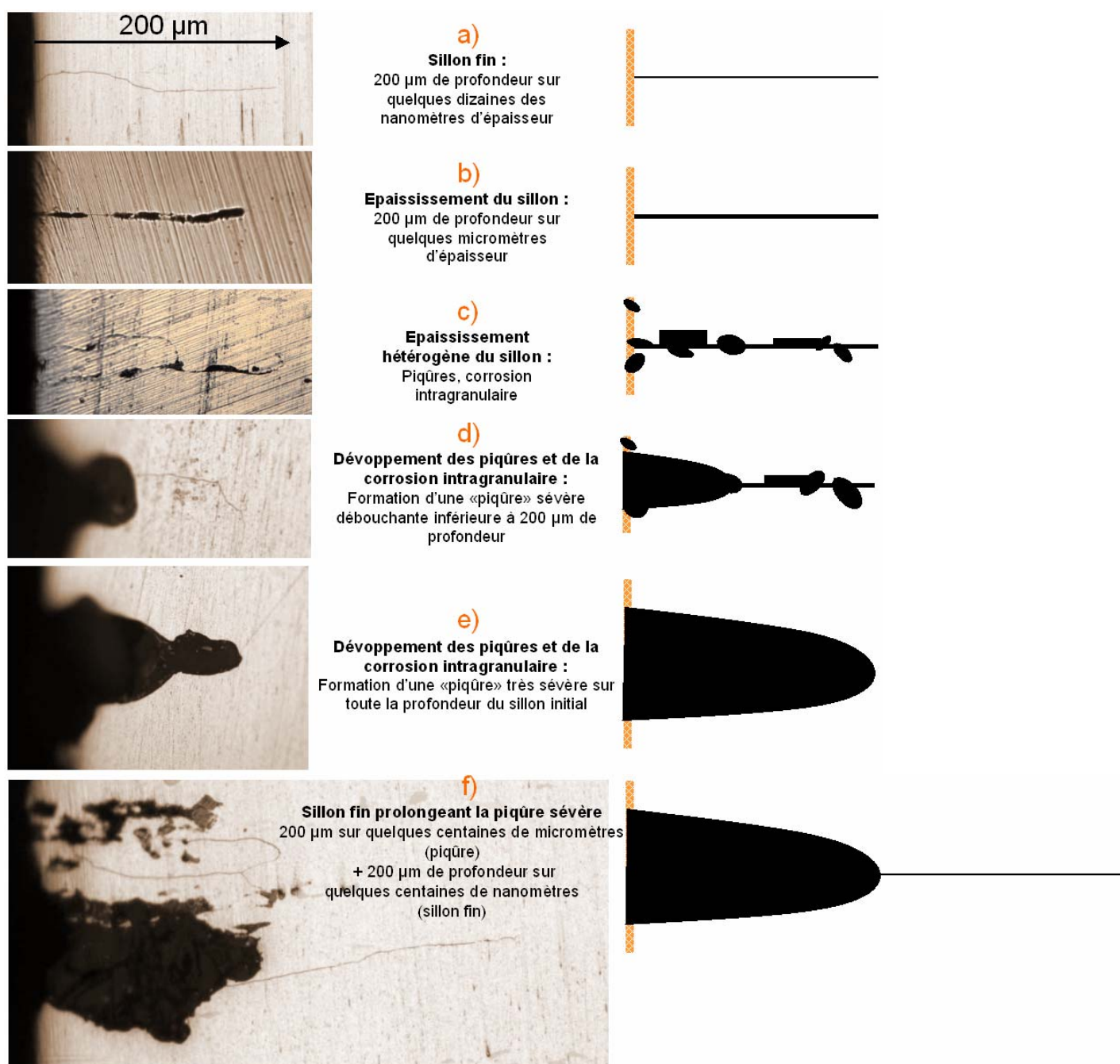


Figure II-46 : Etapes de la corrosion intergranulaire. Le sillon fin (a) est obtenu au bout de quelques heures d'immersion. Il s'épaissit ensuite pour former un défaut plus « macroscopique », assimilable à une entaille (200 μm x 80 μm) (e), elle même susceptible d'être prolongée par un nouveau sillon intergranulaire (f).

Une grande dispersion dans les résultats peut-être signalée. Ceci peut s'expliquer par la méthode utilisée. Le défaut de corrosion intergranulaire ayant une forme semi-elliptique, la coupe ne montre pas forcément la profondeur maximale du défaut de corrosion intergranulaire (Figure II-45a), la profondeur est dans ce cas sous-estimée. De plus, nous n'avons représenté sur le graphe que la profondeur du sillon intergranulaire sans tenir compte de la piqûration. Pour les immersions longues, des piqûres se développent en arrière du sillon fin. Le développement des piqûres se faisant en 3D, suivant la coupe, la répartition entre sillon intergranulaire et piqûration sera différente (Figure II-45b). La longueur du sillon intergranulaire est en général sur-estimée. Néanmoins, nous estimons que le nombre de défauts observés permet de donner une représentation fidèle de l'évolution de l'endommagement en corrosion intergranulaire. Une reconstitution de l'évolution d'un défaut de corrosion intergranulaire au cours de l'immersion est présentée dans le paragraphe suivant.

3.2.3 Evolution des défauts de corrosion intergranulaire

L'évolution au cours du temps de la corrosion intergranulaire peut être divisée en 5 étapes.

- 1) La première étape consiste en la formation en quelques heures d'un **sillon profond très fin** : 200 μm de profondeur sur quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur (Figure II-46a). Les dimensions de ce défaut le relient à la microstructure de l'alliage : joint de grains, précipitation intergranulaire, zone dénudée en cuivre... Ce type de corrosion intergranulaire est généralement attribué à la présence d'une zone dénudée en cuivre (§ 1.2.1). L'existence d'un telle zone sera indirectement démontrée dans la suite (§ 3.3.1).
- 2) Dans la deuxième étape (53 h d'immersion, Figure II-46b), **le sillon s'épaissit** sans toutefois progresser en profondeur : 200 μm de profondeur sur quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur.
- 3) La dissolution va ensuite se développer de façon hétérogène le long du sillon (Figure II-49c). **L'élargissement du sillon** ne commence pas systématiquement à partir de la surface mais **n'importe où** sur le sillon fin. Les zones épaissies peuvent être corrélées avec la présence de particules intermétalliques. A ce stade, le défaut de corrosion intergranulaire est couplé aux phénomènes de piqûration. Des piqûres se développent le long du sillon fin. Comme dans l'étape précédente, la profondeur n'augmente pas de façon significative.

- 4) Après quelques centaines d'heures, **le défaut devient « macroscopique »** : quelques dizaines voire quelques centaines de micromètres (Figure II-46d) et **s'étend latéralement sur plusieurs grains**. Les « piqûres » se sont développées et ont coalescé dans les 3 dimensions par dissolution anodique des particules intermétalliques en volume ou par dissolution de la matrice, formant ainsi une « piqûre » sévère. Le défaut n'a toujours pas progressé en profondeur. Le terme de « piqûre » employé dans la suite désigne le défaut macroscopique en arrière du sillon fin. Il résulte aussi bien de la dissolution anodique des particules intermétalliques que de la dissolution localisée de la matrice.
- 5) Dans la dernière étape, **la piqûre sévère s'étend sur toute la profondeur du sillon initial de corrosion intergranulaire** (Figure II-46e). Elle s'est développée latéralement permettant ainsi le renouvellement du milieu. **Un sillon de corrosion intergranulaire fin et profond peut à nouveau se développer en avant de la piqûre sévère**, reproduisant l'étape 1 (Figure II-46f).

Pour des durées d'immersion très longues (18 mois), la corrosion intergranulaire peut s'étendre latéralement à plusieurs grains (Figure II-46).

L'observation du sillon fin en avant des piqûres sévères n'est pas systématique. On peut penser que le « redéveloppement » de ce sillon fin est soumis à différentes conditions comme le fait qu'un joint de grains doive émerger en fond de piqûre, que la piqûre sévère doive s'être suffisamment étendue latéralement pour permettre le renouvellement de la solution...

Pour chaque défaut, la vitesse de corrosion intergranulaire entre l'étape 1 et l'étape 4 est nulle. Ce qui peut expliquer le ralentissement macroscopique de la cinétique. La cinétique complète de corrosion localisée (corrosion intergranulaire + piqûration) est discutée ci-après.

4 Discussion

Nous proposons ici une interprétation du mécanisme de corrosion intergranulaire en termes de microstructure, une interprétation de la cinétique de corrosion intergranulaire et un modèle permettant de décrire la cinétique globale de corrosion de l'alliage 2024-T351.

4.1 Mécanisme de corrosion intergranulaire

Dans les alliages 2xxx, le mécanisme électrochimique classique de corrosion intergranulaire est basé sur l'existence d'une zone anodique appauvrie en cuivre au voisinage du joint de grains [Galvele, 1970] [Guillaumin, 1999] [Sugimoto, 1975] [Urushino, 1979] [Ketcham, 1963] [Muller, 1977].

A l'état T351, la zone dénudée nanométrique est très difficile à observer directement. Une seule publication fait état de cette zone dénudée en cuivre dans le cas d'absence de précipitation aux joints de grains. Un gradient de composition chimique a été mesuré expérimentalement [Guillaumin, 1999] : une zone de 20 nm de part et d'autre du joint de grains qui ne contient que 3% de cuivre par rapport à la matrice qui en contient 4%. Dans notre cas, des précipités intergranulaires riches en cuivre ont pu être observés en MET (Chapitre I) mais pas la zone appauvrie le long du joint de grains. Une preuve indirecte est donnée par la figure II-47 obtenue au laboratoire. Elle montre un joint de grains dans une lame MET après 30 s d'immersion dans la solution NaCl 0.5 M : la dissolution a lieu préférentiellement dans la zone au voisinage immédiat du précipité.

Afin de déterminer des caractéristiques communes aux joints de grains gravés en termes d'orientation cristallographique, une étude systématique en EBSD des joints gravés a été conduite. Cependant, les cartographies EBSD des coupes des échantillons gravés n'ont pas permis de mettre en évidence une orientation cristallographique privilégiée.

4.2 Interprétation des cinétiques de corrosion intergranulaire

Deux régimes de corrosion intergranulaire ont été mis en évidence. La corrosion intergranulaire est très rapide dans les premières heures d'immersion : **200 μm en 7 h d'immersion, puis chute brutalement**. Plusieurs paramètres peuvent être à l'origine de ce ralentissement.

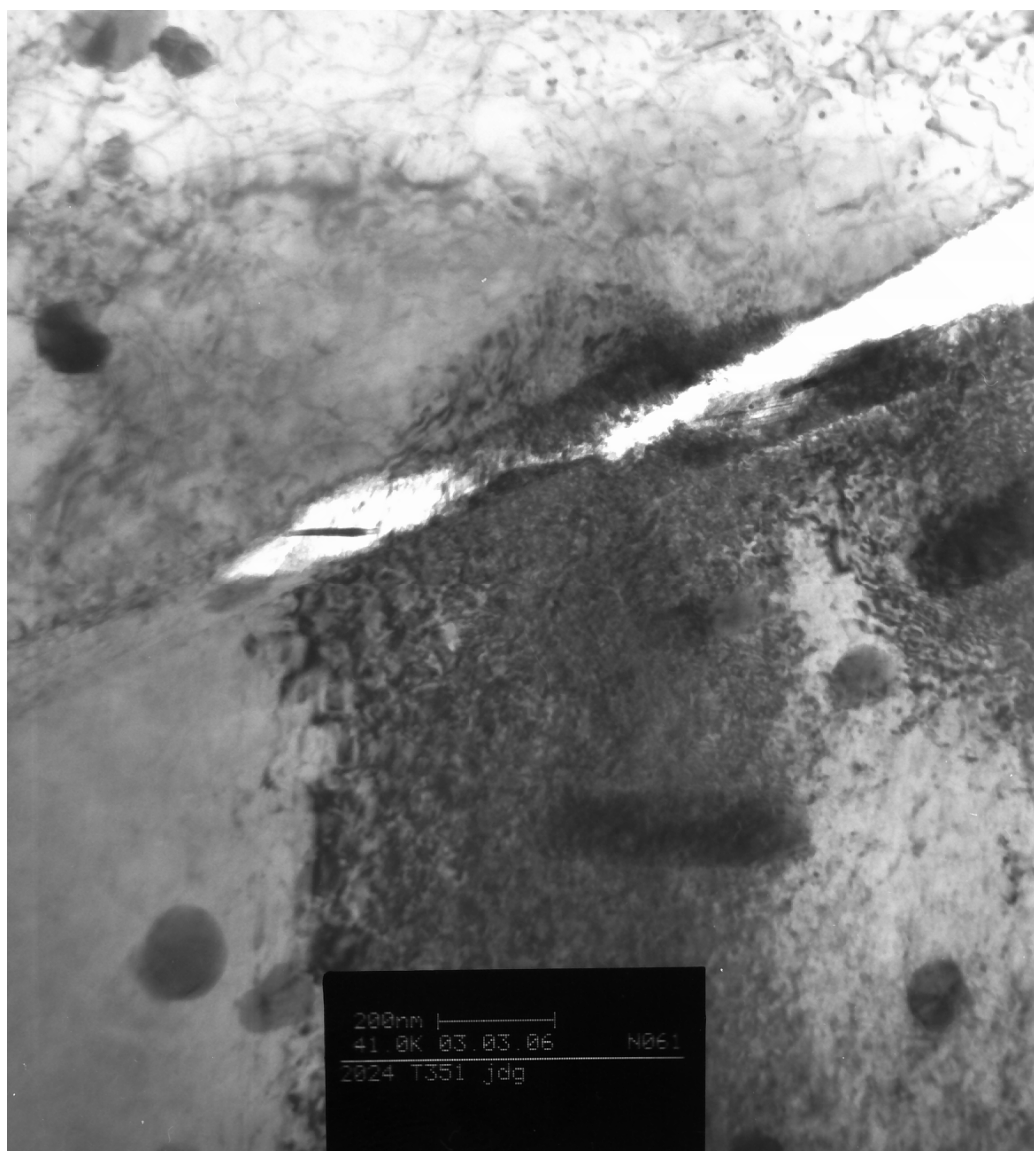


Figure II-47 : Attaque intergranulaire observée en MET après 30 s de corrosion d'une lame mince dans NaCl 0.5 M. Un précipité intergranulaire semble protégé (cathodique). Le sillon de dissolution suit l'interface précipité matrice.

- Des **paramètres microstructuraux** et notamment la **morphologie des grains** peuvent contribuer au ralentissement de la corrosion intergranulaire après 200 μm de pénétration en moyenne. Dans le sens long, l'arrêt de la corrosion intergranulaire correspondrait alors à la fin du grain et à la difficulté de changer de joint de grains ou alors à la division de ce sillon entre plusieurs joints de grains. Deux hypothèses peuvent être formulées : soit la corrosion intergranulaire s'arrête car les grains voisins ne sont pas de bons candidats du point de vue de l'orientation cristallographique, de la microstructure (précipitation intergranulaire, zone dénudée en cuivre...), le sillon va alors s'élargir sans progresser en profondeur ; soit elle donne l'impression de ralentir car elle se partage entre plusieurs joints de grains. Pour déterminer l'effet de la texture morphologique, c'est à dire la difficulté à changer de joint de grains, à franchir un nœud triple, ou l'effet d'une précipitation intergranulaire différente d'un joint de grains à un autre, on peut reprendre les essais de corrosion intergranulaire réalisés de façon à faire pénétrer la corrosion dans le sens travers court (T_c) avec une « profondeur » de grain de l'ordre de 100 μm . Lorsque la propagation a lieu dans le sens long, les grains sont millimétriques, il est donc rare de rencontrer une barrière microstructurale dans les 150 μm gravés. Le gravage ne concerne le plus souvent qu'un seul grain. Dans le sens T_c , nous avons observé que la corrosion intergranulaire s'étend sur plusieurs grains en profondeur, la microstructure n'est donc pas une barrière infranchissable (Figure II-46). De même, dans le plan de la surface immergée, le gravage intergranulaire est restreint à des zones d'étendue limitée. A l'intérieur de chacun de ces halos (Figure II-39), plusieurs joints sont gravés. Il n'y a pas de barrière microstructurale mais plutôt une « barrière électrochimique » au niveau des mécanismes de surface. La localisation de la corrosion intergranulaire sur certaines zones de la surface est liée à la formation des halos et à la protection cathodique des zones entourant le défaut. De plus, les analyses EBSD n'ont pas mis en évidence d'orientation particulière des grains de part et d'autre des joints gravés. L'hypothèse d'une barrière microstructurale est donc écartée, même si elle peut freiner la pénétration de la corrosion intergranulaire.
- Des **paramètres électrochimiques**, notamment la **formation d'un milieu confiné** avec un appauvrissement en oxygène peuvent être à l'origine du ralentissement de la corrosion intergranulaire. A partir d'une certaine profondeur, il se crée un milieu confiné dont la composition est totalement différente et indépendante de la composition de la solution [Foley, 1986].

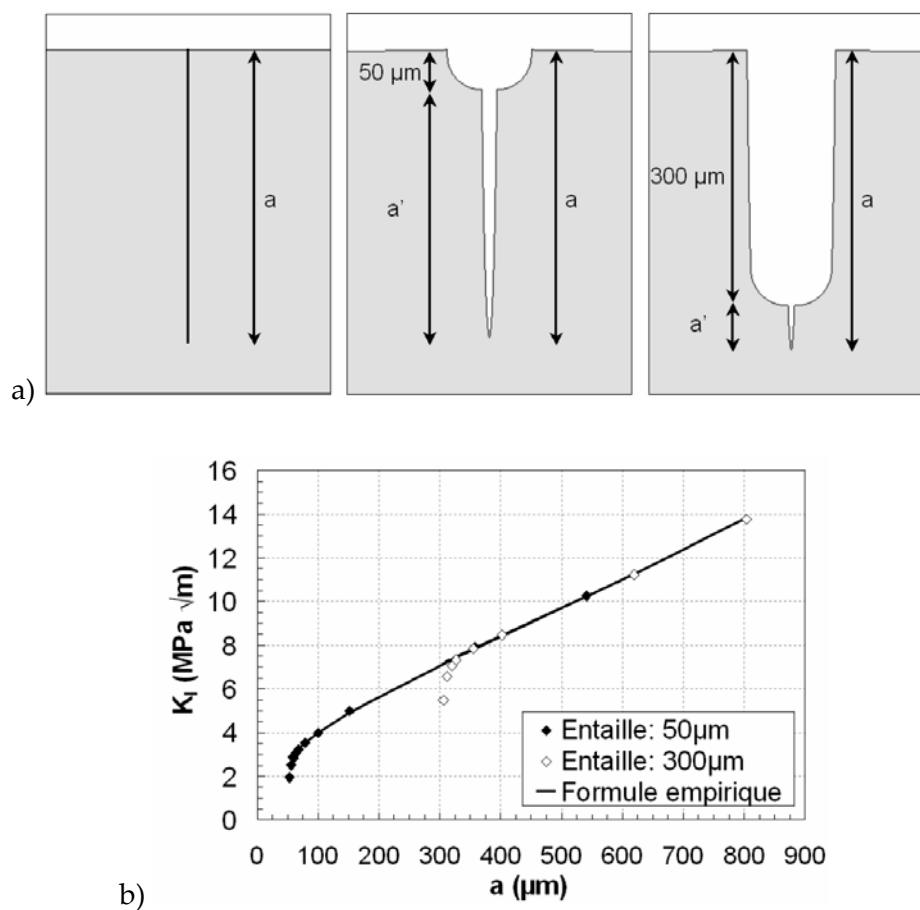


Figure II-48 : a) Schéma des différentes morphologies de défauts, b) calcul du facteur d'intensité des contraintes pour chacune de ces morphologies en fonction de la longueur de fissure [Tinnes, 2004].

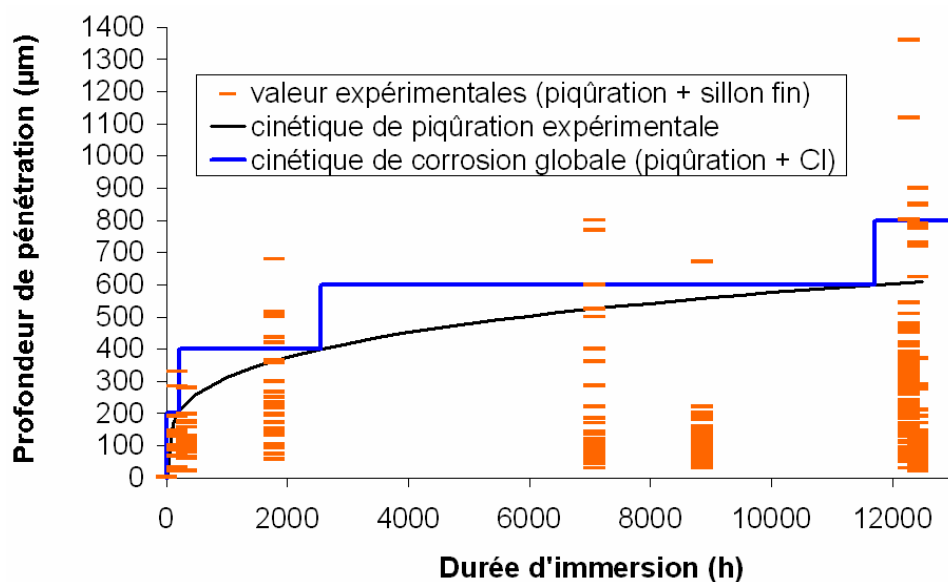


Figure II-49 : Cinétique de propagation expérimentale de la corrosion (piqûration + sillon intergranulaire).

L'oxygène est nécessaire à la corrosion intergranulaire (Figure II-20). Des essais de désoxygénation ont été menés pour déterminer le rôle de l'oxygène dans la corrosion intergranulaire et notamment dans son ralentissement. Aucune corrosion intergranulaire n'est observée en milieu désoxygéné NaCl 0.5 M, pH=7, à potentiel libre ($E \approx -950$ mV). Le manque d'oxygène peut très bien provoquer un ralentissement de la fissure associé au changement de la réaction cathodique au profit de la réduction de l'hydrogène. La plupart des cinétiques de corrosion intergranulaire publiées dans la littérature ont été déterminées soit à potentiel libre dans un milieu enrichi en oxydant avec H_2O_2 [Norme ASTM G110], soit à potentiel imposé en milieu désaéré. Les cinétiques sont bien plus élevées que celles déterminées dans cette étude. Le pouvoir oxydant du milieu et le potentiel constituent donc deux paramètres importants dans la cinétique de corrosion intergranulaire.

4.3 Modèle de cinétique complète de corrosion localisée

Nous avons caractérisé la profondeur de la corrosion intergranulaire en ne considérant jusqu'à présent que le sillon fin de corrosion. Nous avons vu que cette profondeur saturait rapidement, et que la progression ultérieure de cette corrosion était liée au développement d'un défaut plus large (piqûre ou extension latérale de la corrosion à l'intérieur des grains) en aval du sillon. Cependant, si l'on s'intéresse à la nocivité mécanique de ce type de défaut, par exemple du point de vue du développement d'une fissure de fatigue, c'est la profondeur totale (piqûre + corrosion intergranulaire) qui doit être prise en compte. En effet, le facteur d'intensité des contraintes associé à une fissure fine débouchante d'une entaille de rayon fini n'est affecté par cette dernière que lorsque la profondeur de la fissure fine n'excède pas le rayon de l'entaille. Pour des profondeurs plus importantes, l'ensemble « entaille + fissure » équivaut à une fissure fine de même profondeur totale débouchante en surface : le fond de fissure ne « voit » plus l'entaille en retrait. Ce résultat a été confirmé numériquement par Tinnes dans une caractérisation mécanique systématique d'éprouvettes de traction micro-entaillées, comparables à celles qui seront utilisées dans l'étude de la corrosion sous contrainte et de la fatigue corrosion au chapitre III et IV (Figure II-48) [Tinnes, 2004].

De plus, comme nous l'avons mentionné (Figure II-45b) la méthode de mesure sur coupes transverses ne permet pas de différencier le sillon de corrosion intergranulaire de la piquûre de façon claire. La corrosion intergranulaire s'étend en 3D, sur une coupe il est possible que seul le

sillon intergranulaire soit visible alors que ce sillon a été alimenté en solution non pas par la surface mais par une piqûre juste en dessous.

Dans notre modèle, le défaut de corrosion intergranulaire se développe avec une cinétique discontinue. Sa profondeur atteint rapidement 200 μm puis s'arrête, le temps de laisser la « piqûration » se développer latéralement et en profondeur sur toute la longueur du sillon initial. La **cinétique globale de l'endommagement en corrosion** doit donc tenir compte des deux mécanismes de corrosion localisée : la corrosion intergranulaire et la « piqûration ». Comme mentionné précédemment, le terme « piqûre » employé ici désigne le défaut macroscopique en arrière du sillon fin qui résulte aussi bien de la dissolution anodique des particules intermétalliques que de la dissolution localisée de la matrice. La cinétique de l'endommagement de corrosion au cours du temps peut donc être déterminée en combinant les deux cinétiques précédemment caractérisées.

La cinétique de piqûration peut être ici légèrement modifiée par la présence du sillon fin intergranulaire. Ce sillon facilite l'exposition des particules subsurfaciques et peut conduire à une vitesse un peu plus importante. Dans l'exemple ci contre (Figure II-49), nous avons considéré la cinétique moyenne de piqûration modélisée à partir des résultats expérimentaux (courbe noire) à laquelle nous ajoutons la corrosion intergranulaire par avancée discontinue de 200 μm . La courbe donnant la profondeur maximale atteinte par la corrosion intergranulaire (piqûre + corrosion intergrnulaire) est la courbe bleue.

CONCLUSION

L'alliage commercial d'aluminium 2024 traité thermiquement à l'état T351, immergé dans une solution NaCl 0.5 M, pH=7, à potentiel libre naturellement aérée, est sensible à deux types de corrosion localisée : la **piqûration** et la **corrosion intergranulaire**.

Les piqûres s'amorcent sur les nombreuses particules intermétalliques présentes dans l'alliage, formées lors de la solidification, cassées et redistribuées dans la direction de laminage (Chapitre I). **La propagation des piqûres dépend de la distribution de ces particules intermétalliques en volume.** Ceci est à l'origine d'une grande dispersion des résultats et d'une dépendance forte de la cinétique de propagation en fonction de la direction de pénétration de la corrosion. Lorsque la corrosion pénètre dans le sens long, les particules ne conduisent pas à des piqûres sévères coalesçant en surface mais peuvent conduire parfois à des piqûres profondes et étroites pour des durées d'immersion très longues : 1.5 mm en 18 mois d'immersion. La plupart du temps cependant, pour des durées d'immersion plus courtes (<1 mois), **l'intensité de la dissolution diminue dès le déchaussement du précipité** laissant un cratère participant peu à l'endommagement. En revanche, les joints de grains apparaissent particulièrement actifs.

L'alliage 2024-T351 est sensible à la **corrosion intergranulaire** sans doute à cause de la présence d'une zone dénudée en cuivre le long du joint de grains. Cette zone très fine (≈ 20 nm) a été mise en évidence de façon indirecte en observant l'amincissement des zones adjacentes aux joints de grains sur des lames minces en MET après une immersion brève dans la solution corrosive.

Les défauts de corrosion intergranulaire ont été complètement caractérisés. **Il se forme, en 7 h d'immersion dans NaCl 0.5 M, pH=7, à potentiel libre, naturellement oxygéné, un défaut semi-elliptique de 150 à 250 μm de profondeur sur 100 à 200 μm de large et seulement quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.** La corrosion intergranulaire est visible dès la première heure d'immersion. Deux régimes de propagation ont été mis en évidence avec une chute de la vitesse d'un ordre de grandeur après quelques heures d'immersion. La corrosion intergranulaire est **très rapide**, de l'ordre de 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ dans les 7 premières heures d'immersion, puis **ralentit**

fortement. Ce changement de cinétique est sans doute dû à l'**appauvrissement en oxygène** dans le sillon. Aucune trace de corrosion intergranulaire n'a été observée en milieu désoxygéné.

Si la piqûration n'est pas nécessaire au développement de la corrosion intergranulaire dans les premiers instants de l'immersion, les deux phénomènes agissent ensemble pour créer des défauts de corrosion localisée profonds (supérieurs à quelques centaines de micromètres, voire quelques millimètres). En effet, nous avons observé un mécanisme séquentiel où un sillon intergranulaire très fin s'épaissit pour former une piqûre. Lorsque cette dernière atteint une dimension suffisante, on observe la reprise de la corrosion intergranulaire depuis sa pointe. Pour des durées d'immersion longues, un sillon de 200 μm de profondeur est systématiquement observé en avant des piqûres profondes. Une **cinétique complète de corrosion localisée** prenant en compte les deux aspects (formation d'un sillon intergranulaire et propagation de piqûres profondes) est déterminée. **Cette cinétique globale suit deux régimes : une cinétique rapide de corrosion intergranulaire dans les 7 premières heures : 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ puis un régime de piqûration : 0.06 $\mu\text{m}/\text{h}$ représentatif des immersions longues.**

La majorité des travaux publiés sur la corrosion localisée de l'alliage 2024 se focalise sur la **piqûration sévère** à partir des particules intermétalliques, qui apparaît notamment lors d'essais de corrosion accélérés. Nous avons ici développé une **méthodologie** adaptée à l'étude quantitative des sillons fins de corrosion intergranulaire formés en milieu modérément oxydant. Les deux chapitres suivants montrent l'importance de ces défauts du point de vue de l'endommagement mécanique assisté par l'environnement. La méthodologie proposée est applicable à d'autres alliages, notamment les nouveaux alliages Al-Cu-Li, susceptibles de présenter des zones dénudées en cuivre le long des joints de grains.

La corrosion intergranulaire de l'alliage 2024-T351 engendre toute une gamme de défauts en fonction de la durée d'immersion. Ces défauts constituent autant de sites d'amorçage possibles pour les fissures de corrosion sous contrainte (Chapitre III), de fatigue et de fatigue corrosion (Chapitre IV). Le brusque changement de cinétique de corrosion intergranulaire nous a conduit à considérer qu'un **défaut semi-elliptique très fin** a une durée de vie suffisante pour constituer une amorce pour une fissure de **CSC ou de FC**. Nous allons donc, dans un premier temps, étudier le comportement d'éprouvettes pré-corrodées pendant des temps courts. L'influence de défauts de corrosion localisée de taille plus importante est étudiée par la suite avec des essais sur

éprouvettes micro-entallées et des éprouvettes compactes de traction afin de balayer toute la gamme de défauts susceptibles de se former sur le 2024-T351 dans NaCl 0.5 M.

CHAPITRE III

CORROSION SOUS CONTRAINTE (CSC)

SOMMAIRE

INTRODUCTION	113
1 Présentation générale de la corrosion sous contrainte et des mécanismes associés.....	115
1.1 Amorçage	117
1.2 Transition entre le défaut de corrosion localisée et la fissure « courte » de CSC : notion de défaut critique	119
1.3 Propagation des fissures de CSC	121
1.3.1 Modèles basés sur les effets de la dissolution anodique	123
1.3.2 Modèles basés sur les effets de l'hydrogène	131
2 Techniques expérimentales	137
2.1 Traction lente	137
2.2 Suivi électrique	139
3 Résultats	143
3.1 Effet macroscopique du milieu	143
3.1.1 Effet du pH	143
3.1.2 Effet de la concentration en chlorures	145
3.2 Effet de la contrainte sur la corrosion intergranulaire	147
3.2.1 Nature de la fissuration en CSC	147
3.2.2 Morphologie des fissures de CSC	147
3.2.3 Profondeur	149
3.2.4 Cinétique	151
4 Discussion	155
4.1 Calcul du facteur d'intensité des contraintes K	155
4.2 Ralentissement de la CSC	163
4.3 Courbes $da/dt=f(K)$	165
4.4 Mécanisme mis en jeu	167
4.4.1 Fragilisation assistée par l'hydrogène	167
4.4.2 Dissolution anodique	169
CONCLUSION	170

INTRODUCTION

Après l'étude des interactions matériau/environnement corrosif dans le deuxième volet, ce chapitre constitue la troisième étape de la démarche suivie pour étudier l'effet d'un milieu corrosif sur la tenue mécanique de l'alliage 2024-T351, depuis la corrosion de surface jusqu'à la fatigue corrosion. L'objet de ce chapitre est d'étudier la **corrosion sous contrainte (CSC) de l'alliage 2024-T351**, c'est à dire l'action conjointe d'un environnement corrosif et d'une sollicitation mécanique monotone. Il s'agit d'un phénomène d'endommagement complexe faisant intervenir de nombreux paramètres : métallurgiques (Chapitre I), électrochimiques (Chapitre II) et mécaniques (Chapitre III). Il repose sur la notion de couple matériau-milieu présentée au chapitre II. En effet, il n'existe pas de milieu dans lequel tous les matériaux soient sensibles à la CSC, même si la présence de certaines espèces comme les chlorures facilite le phénomène. De même, un matériau peut fissurer dans différents types d'environnements mais suivant des mécanismes très différents. L'objectif de ce chapitre est de **comprendre les différentes étapes de l'évolution d'un défaut de corrosion localisée vers une fissure de CSC**.

Les fissures de CSC peuvent engendrer des ruptures prématurées de pièces en service et peuvent servir de sites d'amorçage aux fissures de fatigue corrosion. De plus, fatigue corrosion et corrosion sous contrainte peuvent opérer suivant les mêmes mécanismes d'endommagement. C'est pourquoi il est important d'identifier ce phénomène, d'en quantifier la cinétique et d'en comprendre les mécanismes.

La problématique de ce chapitre peut être divisée en trois points :

- 1) **Identifier les phénomènes de CSC intervenant sur le 2024-T351 : comment passe t'on d'un défaut de corrosion localisée à une fissure de corrosion sous contrainte ? y a t'il continuité ou changement de mécanisme d'endommagement ?**
- 2) **Déterminer la cinétique correspondant à ces phénomènes : existe-t-il un effet synergique entre le milieu corrosif et la sollicitation mécanique monotone ? comment le mettre en évidence ?**
- 3) **Discuter les mécanismes mis en jeu.**

Dans ce troisième chapitre, les principaux résultats de la bibliographie concernant **la corrosion sous contrainte et les mécanismes communément proposés pour la décrire** sont tout d'abord présentés. Les enjeux et la complexité du phénomène sont évoqués. La phase d'amorçage d'une fissure de CSC est décrite en faisant le lien avec le chapitre II et en introduisant la notion de défaut critique de surface pour expliquer la transition entre le défaut de corrosion localisée et la fissure de CSC. Puis la propagation est détaillée au travers des différentes approches phénoménologiques rencontrées dans la littérature, basées sur les mécanismes physiques élémentaires de la CSC : la dissolution anodique, la fragilisation assistée par l'hydrogène et leurs interactions avec la plasticité.

Les différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans cette étude sont décrites. Trois types d'essais ont été réalisés : des essais de traction lente sur éprouvettes lisses, sur éprouvettes lisses pré-corrodées et sur éprouvettes entaillées. Une méthode de suivi de fissure a été développée dans le cadre de cette étude et est détaillée.

Les **résultats** obtenus sur le 2024-T351 sont ensuite présentés puis discutés. L'effet macroscopique du milieu est tout d'abord présenté en étudiant l'effet du pH et de la concentration en chlorures sur les propriétés mécaniques. L'effet de la contrainte est ensuite détaillé en décrivant la nature des fissures de CSC, leur morphologie et leur profondeur. Une cinétique moyenne est donnée puis affinée avec des essais instrumentés par la méthode de suivi électrique. La notion de facteur d'intensité des contraintes (K) est introduite pour expliquer la coalescence des défauts de corrosion intergranulaire. Le choix de ce paramètre par rapport à la vitesse de déformation ou la contrainte moyenne comme paramètre permettant de comprendre l'influence du chargement macroscopique sur la fissuration est motivé. Enfin, un mécanisme de CSC du 2024-T351 dans NaCl 0.5 M est proposé dans la **discussion**.

1 Présentation générale de la corrosion sous contrainte et des mécanismes associés

Par définition, le terme « **corrosion sous contrainte (CSC)** » s'applique lorsqu'un matériau soumis à l'action conjointe d'un **environnement chimique** et de **sollicitations mécaniques monotones**, subit une fissuration qui se différencie d'une rupture mécanique pure [Desjardins, 1990]. Ce phénomène **synergique** (Figure III-1) cause des dommages bien plus néfastes que ceux occasionnés par l'application indépendante ou successive de cet environnement et de cette sollicitation.

Dans de nombreux secteurs industriels stratégiques (nucléaire, aéronautique, pétrochimie,...), la fissuration par CSC est la cause de ruptures prématurées de pièces en service. Ce phénomène constitue ainsi un problème économique-sécuritaire de premier ordre dont l'importance ne cesse de croître avec les conditions sévères d'utilisation exigées par les industries modernes. De plus, dans le cadre de cette étude sur la fatigue corrosion, CSC et fatigue corrosion sont souvent associés aux mêmes mécanismes d'endommagement. En effet, ces deux phénomènes font appel aux mêmes ingrédients métallurgiques (Chapitre I) et électrochimiques (Chapitre II).

Le phénomène de CSC est gouverné par l'action conjointe de trois éléments (Figure III-2) : **le matériau, le milieu environnant et la déformation plastique**. Pour avoir CSC, il faut une microstructure sensible, un environnement endommageant et une contrainte suffisante. Cette triple interaction rend le phénomène difficile à modéliser et à prévoir. Il est en effet difficile de préciser le rôle de chaque paramètre sur le processus **global** de fissuration. Même si des informations précieuses peuvent être aujourd'hui obtenues au moyen de techniques expérimentales très perfectionnées, le caractère extrêmement **localisé** de la CSC rend de telles études rares et délicates à mettre en œuvre.

Depuis les années 70, des efforts ont été fournis pour essayer de séparer la CSC en deux phases : **l'amorçage et la propagation**. La présentation de la phase d'amorçage d'une fissure de CSC nous permet de faire le lien avec le chapitre précédent sur la corrosion localisée (Chapitre II). Les notions de **défaut critique de surface** et de **fissures courtes** sont introduites pour expliquer la **transition entre les défauts de corrosion localisée et les fissures de CSC**. La phase d'amorçage

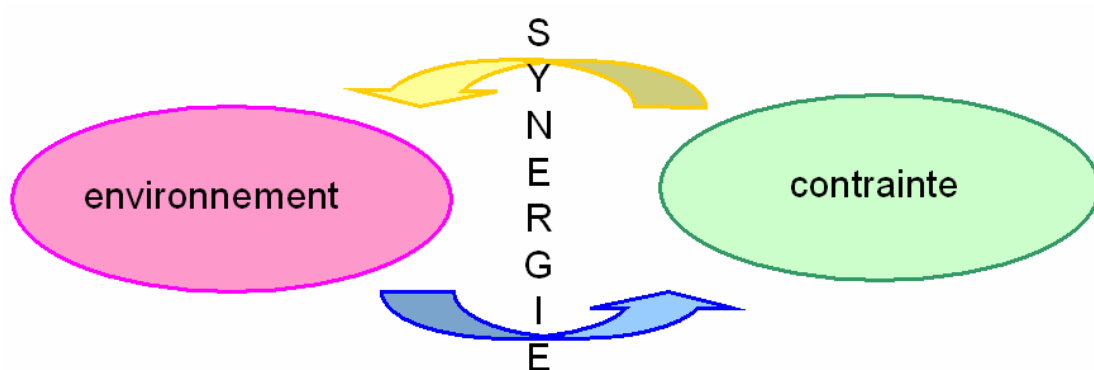


Figure III-1 : Schéma représentant l'aspect synergique de la corrosion sous contrainte (CSC).

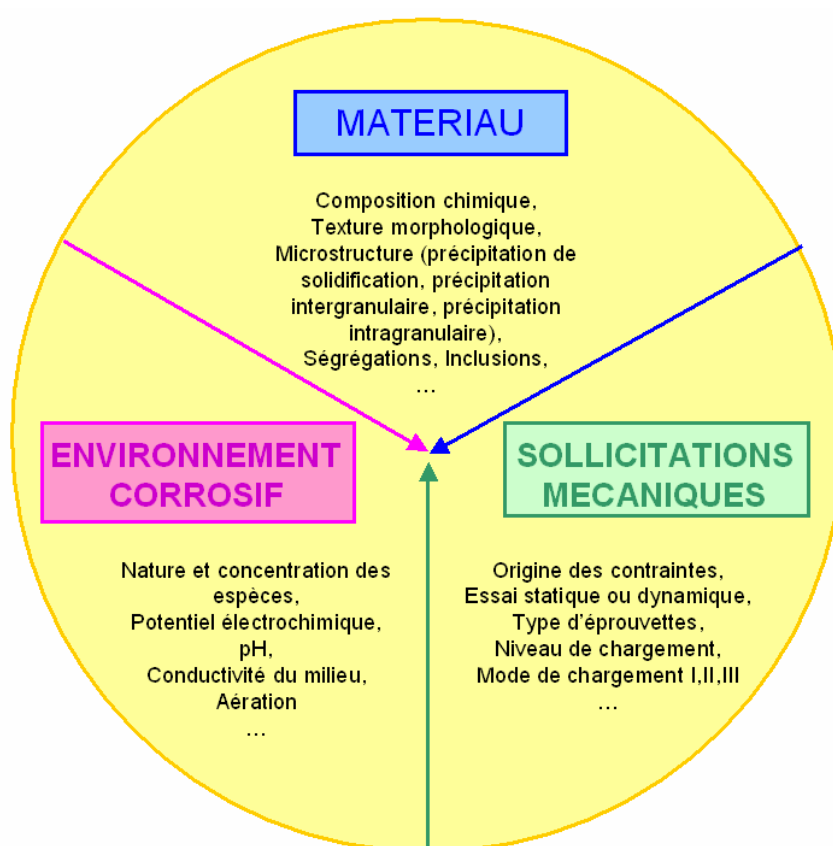


Figure III-2 : Triptyque de la CSC.

étant très souvent associée à une cinétique lente (dissolution anodique, multifissuration), la plupart des études en CSC se sont focalisées sur la propagation des fissures qualifiées de fissures « longues » dont la cinétique, en général élevée, est préoccupante pour l'avionneur. La phase de propagation fait appel à des phénomènes physiques différents basés sur les interactions corrosion déformation. Deux mécanismes sont généralement évoqués pour expliquer la propagation de la corrosion sous contrainte dans les alliages d'aluminium : **la dissolution anodique assistée par la contrainte et/ou la déformation et la fragilisation par l'hydrogène.**

1.1 Amorçage

Comme pour la corrosion localisée présentée au chapitre II, l'amorçage d'une fissure de CSC peut être divisé en plusieurs étapes : **la rupture du film passif et la formation d'un défaut.** Deux théories sont généralement évoquées suivant l'importance de la contrainte mécanique.

- L'amorçage peut être **purement électrochimique**. La localisation de l'endommagement se fait soit par dissolution anodique des particules intermétalliques insolubles présentes dans les alliages à durcissement structural par un mécanisme de **piqûration**, soit par dissolution anodique des zones appauvries en éléments de soluté le long des joints de grains par un mécanisme de **corrosion intergranulaire**. Ce type d'amorçage purement électrochimique conduit à la formation d'un défaut de corrosion localisée présenté dans le Chapitre II en l'absence de contrainte appliquée.
- L'amorçage peut être **assisté par la déformation plastique**. La localisation de l'endommagement se fait de façon mécanique avec intervention de la plasticité facilitant la rupture du film par émergence des bandes de glissement ou par localisation de la déformation au niveau des points faibles, par exemple les zones sans précipités au voisinage des joints de grains.

Ces deux types d'amorçage, purement électrochimique et assisté par la déformation plastique permettent d'expliquer la formation de défauts à la surface de l'échantillon. Dans le cas d'alliage sensibles à la corrosion localisée – c'est le cas des alliages de la familles des 2xxx (Chapitre II) - la déformation plastique n'est pas nécessaire à la phase d'amorçage. L'effet de la déformation plastique sera donc mineure sur cette phase. Ceci sera repris au début de la discussion.

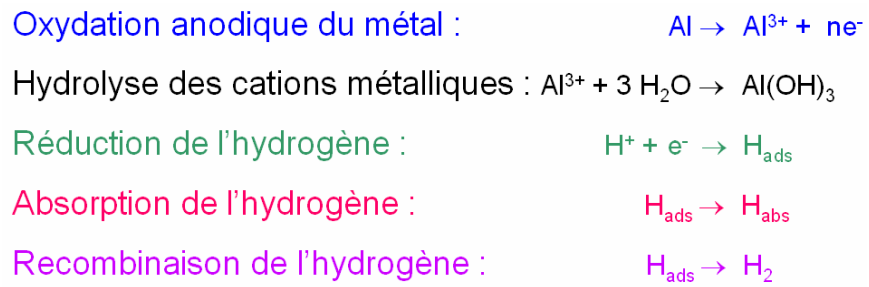


Figure III-3 : Ensemble de réactions intervenant dans la formation du défaut critique.

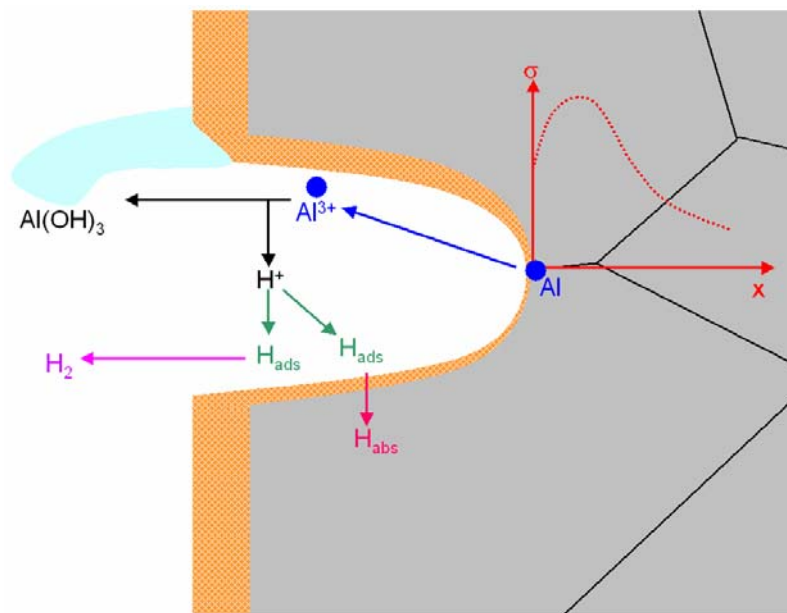


Figure III-4 : Schéma d'un défaut critique formé par dissolution anodique localisée au voisinage d'une particule insoluble : acidification de la cellule occluse et compétition entre dissolution anodique et fragilisation par l'hydrogène en interaction avec la plasticité associée à l'effet d'entaille.

L'amorçage n'est pas l'étape limitante dans le cas du 2024-T351. L'objectif est ici d'introduire une notion de tolérance à l'endommagement pour déterminer la nocivité des défauts de corrosion localisée en présence d'une contrainte monotone. Sont-ils critiques pour la propagation de fissures ?

1.2 Transition entre le défaut de corrosion localisée et la fissure « courte » de CSC : notion de défaut critique

La transition entre le défaut de corrosion localisée et la fissure dite « courte » de CSC peut être contrôlée par des paramètres électrochimiques, mécaniques et/ou métallurgiques. En effet, l'apparition d'une fissure peut s'expliquer soit par la formation d'un environnement chimique local permettant la dissolution préférentielle des joints de grains ou la production d'hydrogène, soit par une concentration de contraintes due à la géométrie du défaut de corrosion localisée, soit par l'exposition de nouveaux chemins préférentiels de dissolution, soit par une action combinée des trois phénomènes. Pour décrire la transition entre le défaut de corrosion localisée et les fissures courtes de CSC, la notion de **défaut critique** a été introduite par Najjar dans le cas des alliages 7xxx (Figure III-3 et 4) [Najjar, 1997]. Dans ces alliages, l'amorçage se fait par un mécanisme de corrosion localisée (piqûration) et la propagation se fait par un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène. Lorsque l'échantillon est polarisé cathodiquement dès le début de l'essai, l'amorçage d'une fissure de CSC n'a pas lieu. L'endommagement est plus faible à potentiel cathodique qu'à potentiel libre. Par contre, si on laisse le défaut s'amorcer à potentiel libre par un processus anodique et que l'on polarise seulement ensuite l'échantillon, la propagation des fissures est plus rapide, par un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène. **Dans le cas des alliages 7xxx, la dissolution anodique est nécessaire à l'amorçage des fissures et la fragilisation par l'hydrogène intervient dans la propagation.** La notion de défaut critique est alors pertinente pour expliquer le changement de mécanisme : dissolution anodique/fragilisation par l'hydrogène.

Une fois que les fissures courtes se sont amorcées à partir des différents sites de corrosion localisée géométriquement séparés, elles peuvent se propager, puis coalescer pour former une fissure principale, dite fissure « longue », qui peut accélérer ou ralentir suivant le matériau, l'environnement et les conditions de chargement. Les différentes étapes de la CSC sont résumées

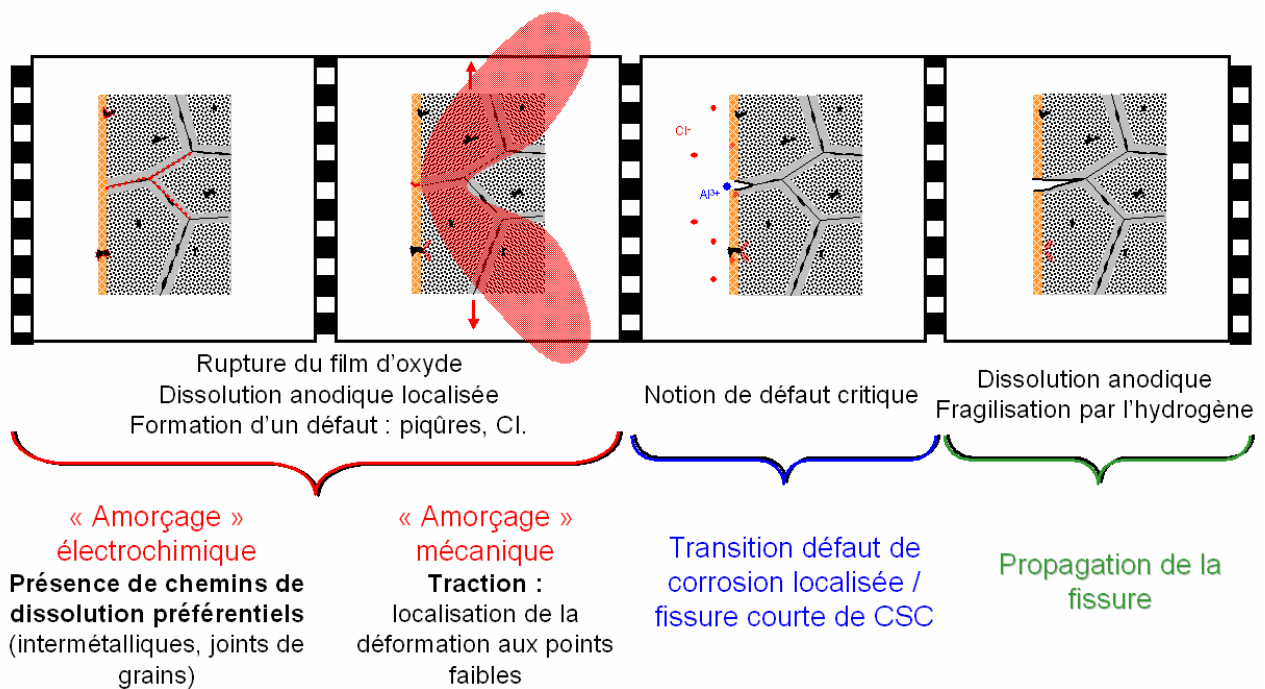


Figure III-5 : Récapitulatif des différentes étapes de la CSC.

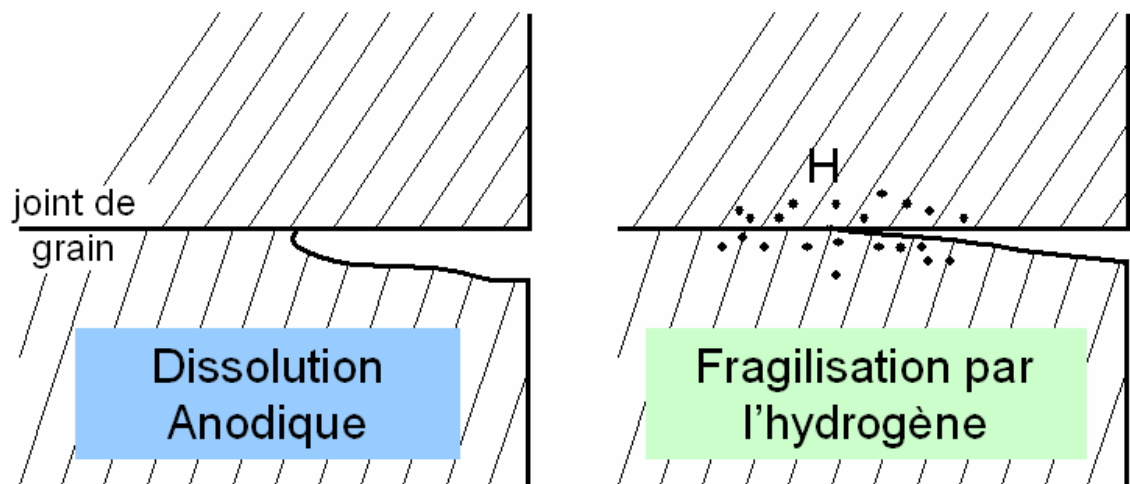


Figure III-6 : Les deux mécanismes communément admis pour expliquer la propagation d'une fissure de CSC : a) mécanisme de dissolution anodique assistée par la contrainte ; b) mécanisme d'interaction hydrogène/plasticité.

sur la figure III-5. La suite présente les deux mécanismes communément évoqués pour décrire la propagation des fissures longues en CSC : la **dissolution anodique** et la **fragilisation par l'hydrogène**. Les différents modèles proposés dans la littérature sont détaillés dans chacun des cas.

1.3 Propagation des fissures de CSC

La propagation en CSC peut être définie comme un phénomène continu ou discontinu qui peut nécessiter un « réamorçage » à chaque incrément d'avancée de la fissure suivant des mécanismes qui se différencient la plupart du temps de l'amorçage initial sur éprouvette lisse. Deux mécanismes sont généralement évoqués pour expliquer la propagation des fissures de corrosion sous contrainte dans les alliages d'aluminium : **la dissolution anodique assistée par la contrainte et/ou la déformation plastique** et **la fragilisation par l'hydrogène** (Figure III-6). Si processus anodiques et production de l'hydrogène sont toujours couplées, la dissolution anodique et la fragilisation par l'hydrogène sont considérées par la majorité des auteurs comme mutuellement exclusives.

Jusque dans les années 80, beaucoup d'auteurs évoquaient seulement la dissolution anodique, ignorant les travaux sur les effets de l'hydrogène [Holroyd, 1989]. Depuis, les choses ont un peu évolué. Concernant les alliages de la famille des 7xxx, l'intervention de la fragilisation par l'hydrogène dans le mécanisme de propagation des fissures de CSC est bien établi [Holroyd, 1989] [Gruhl, 1984] [Gest, 1974]. Plus récemment, Jones a montré, dans le cas d'un alliage 5xxx avec une précipitation intergranulaire discontinue, que la dissolution anodique des précipités Al_3Mg_2 génère de l'hydrogène capable de fragiliser les joints de grains et de conduire à leur rupture [Jones, 2004].

Dans la suite, les deux mécanismes sont décrits dans le cas général des alliages d'aluminium, en précisant les principaux résultats de la littérature concernant les alliages de la famille des 2xxx et plus particulièrement l'alliage 2024. De nombreux modèles phénoménologiques ont été proposés pour tenter d'expliquer la fissuration par CSC. Même si certains modèles avaient à l'origine l'ambition de décrire l'ensemble des cas de CSC, il apparaît aujourd'hui que cette universalité est impossible. Les mécanismes dépendent du système considéré, plusieurs mécanismes pouvant même se succéder ou entrer en compétition pendant l'endommagement.

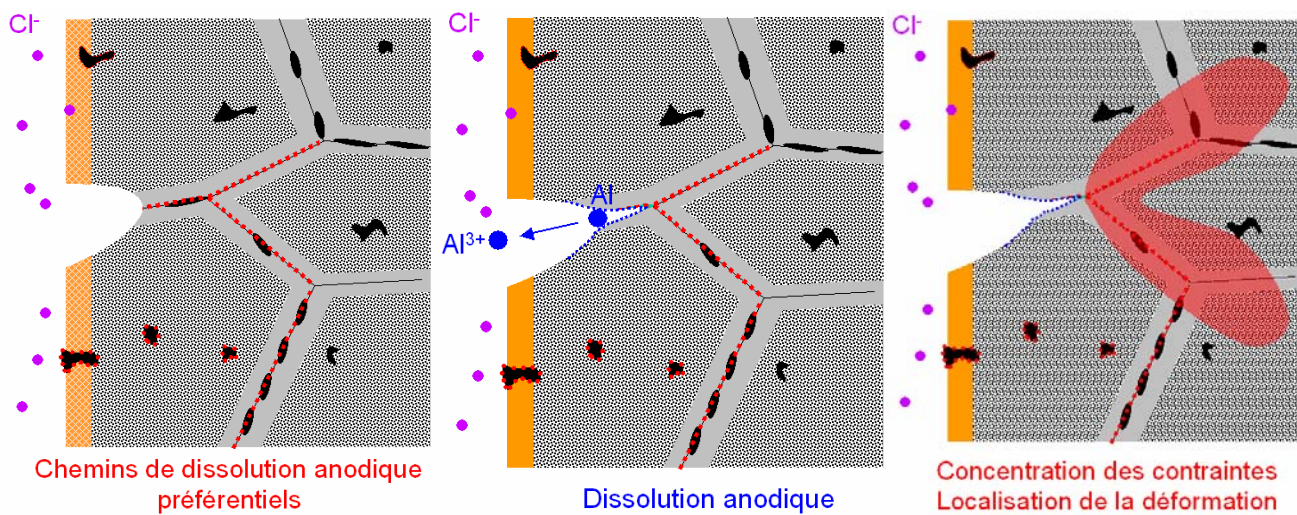


Figure III-7 : Mécanisme électrochimique de DIX.

Dans la suite, les modèles sont classés en fonction du mécanisme prépondérant : dissolution anodique ou fragilisation assistée par l'hydrogène. Les modèles faisant intervenir les interactions avec la plasticité sont présentés à la fin de chaque partie.

1.3.1 Modèles basés sur les effets de la dissolution anodique

A la réaction anodique $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ (Eq. 1), sont associés des modèles basés sur la **dissolution anodique : mécanismes purement électrochimiques exacerbés par la contrainte**. La base de tous ces mécanismes de propagation résulte dans le fait que la dissolution anodique en pointe de fissure est plus importante que sur les lèvres de la fissure de façon à éviter l'émoussement de cette dernière. Ceci peut être réalisé si les lèvres de la fissure sont passivées par la formation d'une couche d'oxyde ou de couches de sels. Dans le cas des mécanismes basés sur la dissolution anodique, la rupture est intergranulaire. Deux modèles sont uniquement basés sur la dissolution anodique : **le modèle de Dix et le modèle de Ford**.

1.3.1.1 Modèle électrochimique de DIX

Dans ce modèle, le terme de CSC peut être défini comme étant une corrosion **localisée le long de chemins microstructuraux pré-existants et accélérée par la contrainte** (Figure III-7) [Parkins, 1979]. Ce modèle suppose l'existence de chemins de dissolution anodique préférentiels : régions où le potentiel électrochimique est moins noble (joints de grains, précipités intergranulaires, zone dénudée en précipité) qui localisent la corrosion. Cette corrosion localisée forme un défaut mécanique qui favorise la concentration de contraintes en fond de fissure. Ceci localise encore et intensifie la dissolution en fond de fissure. Ainsi, la vitesse de propagation est nettement plus élevée que celle obtenue par un simple enlèvement de matière en l'absence de contrainte. Dans le modèle de Dix, le rôle de la contrainte est juste d'exacerber la dissolution le long du chemin préférentiel rendu sensible par la microstructure. C'est un processus continu. Provoquée par la dissolution anodique de matière au voisinage des joints de grains, la sensibilité à la CSC de ces alliages est souvent corrélée à la sensibilité à la corrosion intergranulaire.

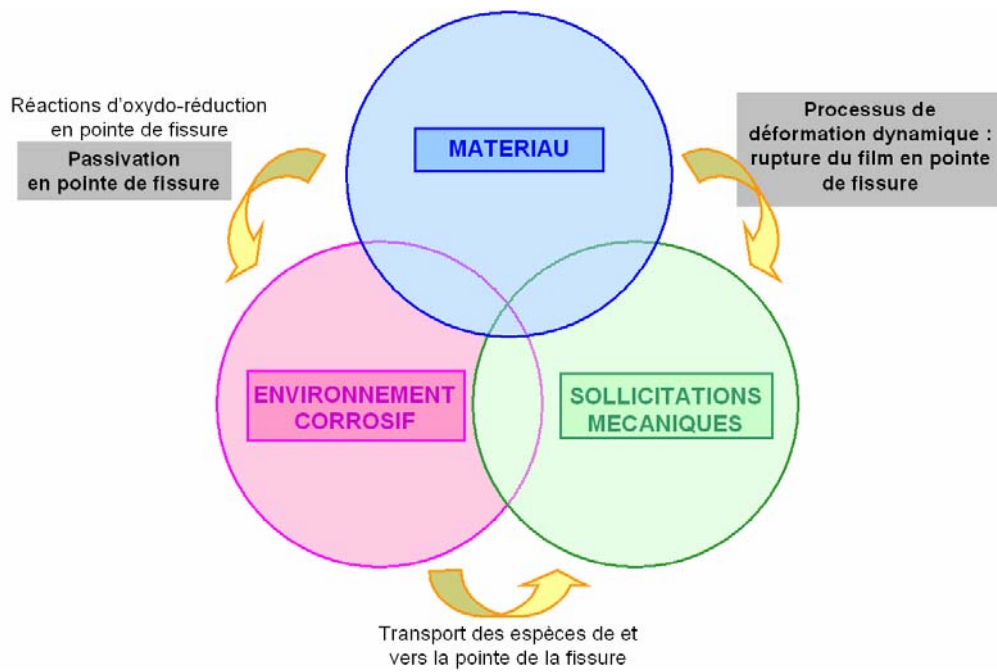


Figure III-8 : Corrélation entre les paramètres fondamentaux contrôlant le slip dissolution model (transport, passivation, rupture du film d'oxyde) et les paramètres phénoménologiques (contrainte, environnement, microstructure) connus pour intervenir dans la CSC des matériaux ductiles dans des environnements aqueux d'après [Ford, 1992].

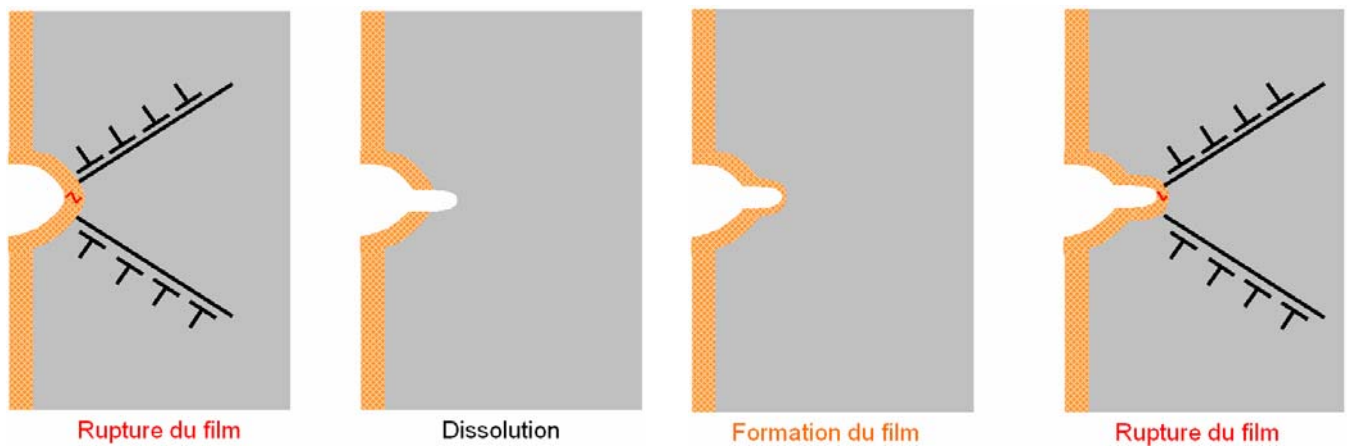


Figure III-9 : Schéma des différentes étapes du modèle de Ford : principe de propagation par séquences « rupture du film/dissolution/repassivation ».

1.3.1.2 Modèle de Ford : dissolution anodique accélérée par la rupture du film (Slip Dissolution Model)

Les paramètres fondamentaux contrôlant le slip dissolution model sont présentés sur la figure III-8 en association avec les paramètres phénoménologiques [Ford, 1992]. Ce modèle, développé dans les années 70, s'applique aux matériaux passifs dans le milieu considéré. Il est fondé sur l'action **combinée** de la plasticité et de la dissolution : la localisation de la déformation plastique entraîne une rupture localisée du film passif en fond de fissure par l'émergence des bandes de glissement. La zone mise à nu s'oxyde, la fissure avance par enlèvement de matière. Le film se reforme et le mécanisme peut recommencer (Figure III-9). L'avancée de la fissure dépend de la quantité de métal dissous lors d'un événement (rupture du film/dissolution/repassivation) et de la fréquence de ces événements. La vitesse de propagation s'exprime ainsi :

$$V = \frac{M}{n\rho F} \frac{Q}{t_f} = \frac{M}{n\rho F} Q \frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon_f} \quad (\text{Eq. 6})$$

avec t_f la période des événements, $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation en pointe de fissure, ϵ_f la déformation nécessaire à la rupture du film, M la masse molaire, ρ la densité, F la constante de Faraday, n le nombre d'électron lors de l'oxydation et Q la densité de charge. Il apparaît dans ce modèle que les paramètres qui gouvernent l'avancée de la fissure sont la vitesse de déformation en fond de fissure (responsable de la fréquence de rupture du film), les cinétiques relatives de dépassivation/repassivation et la densité de charge entre deux événements de dépassivation. Mêmes si ces paramètres sont difficiles à déterminer à cause de leur caractère extrêmement localisé, il n'en demeure pas moins qu'une bonne corrélation a pu être mise en évidence expérimentalement entre la vitesse de fissuration et la densité de courant pour de nombreux systèmes pour lesquels le mode de rupture est intergranulaire [Saito, 2001].

Si ces modèles semblent s'appliquer au cas où la fissuration est intergranulaire, ils ne permettent pas d'expliquer les faciès de rupture fragile d'apparence cristallographique lorsque la fissuration est transgranulaire. Pour combler cette lacune, d'autres modèles ont considéré les interactions entre la dissolution anodique et la plasticité : **un modèle de clivage induit par la dissolution sélective d'un film fragile** [Sieradzki, 1985], **un modèle basé sur la mobilité de surface des atomes** [Galvele, 1993] et **un modèle faisant intervenir les lacunes** [Jones, 1996].

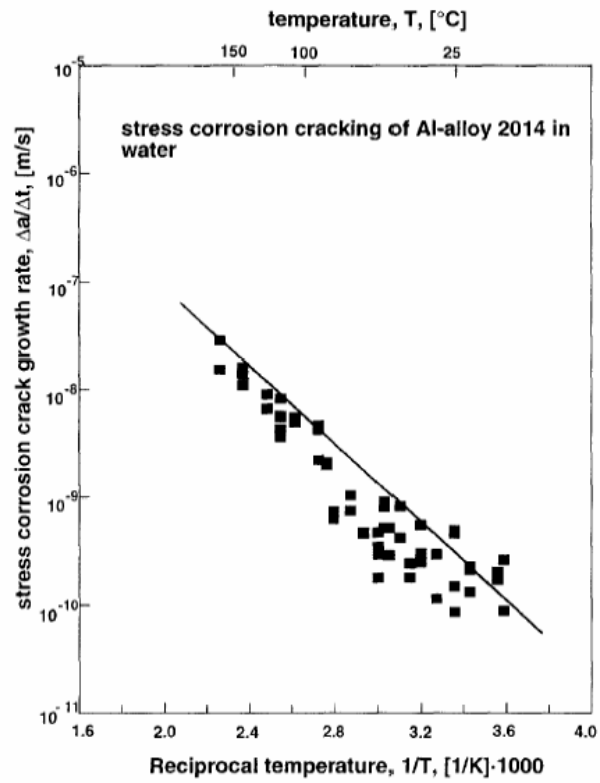


Figure III-10 : Effet de la température sur la vitesse de propagation des fissures de CSC dans l'alliage 2014 dans l'eau. Les carrés présentent les résultats expérimentaux de CSC et la droite, la cinétique de corrosion intergranulaire de l'aluminium dans l'eau multipliée par un facteur 10 [Vogt, 1998].

1.3.1.3 Cas des alliages de la famille des 2xxx : arguments en faveur d'un mécanisme de dissolution anodique accélérée et localisée par l'application d'une contrainte

Le mécanisme de dissolution anodique accélérée et localisée par la contrainte est le plus souvent évoqué dans le cas des alliages 2xxx. Plusieurs résultats expérimentaux publiés dans la littérature en témoignent.

- Les alliages de la famille des 2xxx sont sensibles à la corrosion intergranulaire en l'absence de contrainte appliquée [Reboul, 1992]. Ceci a été détaillé dans le chapitre II.
- De nombreuses similitudes entre le comportement des 2xxx en CSC et en corrosion intergranulaire ont été observées [Reboul, 1992]. Selon Gruhl, les 2xxx ne sont pas vraiment sensibles à la CSC mais plutôt à la corrosion intergranulaire qui peut intervenir en l'absence de contrainte mais qui est accélérée par la contrainte [Burleigh, 1991]. Colvin a cependant observé que la contrainte change le mode d'endommagement : d'un réseau de défauts intergranulaires isolés en l'absence de contrainte, il observe une fissure fine bien définie en CSC [Burleigh, 1991].
- Une évolution similaire de la cinétique de corrosion intergranulaire et de CSC avec la température a été mise en évidence avec un facteur 10 entre les deux vitesses (Figure III-10) [Vogt, 1998]. La même énergie d'activation a été déterminée pour la corrosion intergranulaire et pour la fissuration en CSC : 44 kJ.mol^{-1} et $35\text{-}40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ respectivement.
- Une désensibilisation des alliages de la famille des 2xxx par des traitements thermiques a été observée. La CSC serait contrôlée par la différence de potentiel entre la matrice et les joints de grains selon un mécanisme de propagation électrochimique en présence d'un chemin de dissolution anodique [Reboul, 1992]. Ces alliages sont sensibles à la CSC pour des vitesses de trempe faibles ou des conditions de sous-revenu (Figure III-11). Ceci rappelle bien évidemment les conditions pour lesquelles l'alliage est sensible à la corrosion intergranulaire (Chapitre II). Mais ceci peut également s'expliquer sous l'angle de la plasticité, c'est à dire des interactions précipités-dislocations. Plusieurs auteurs ont suggéré que la sensibilité à la CSC est d'autant plus importante que le glissement est plan. La planéité du glissement est fonction du stade d'avancement de la réaction de précipitation et du degré de cohérence des précipités

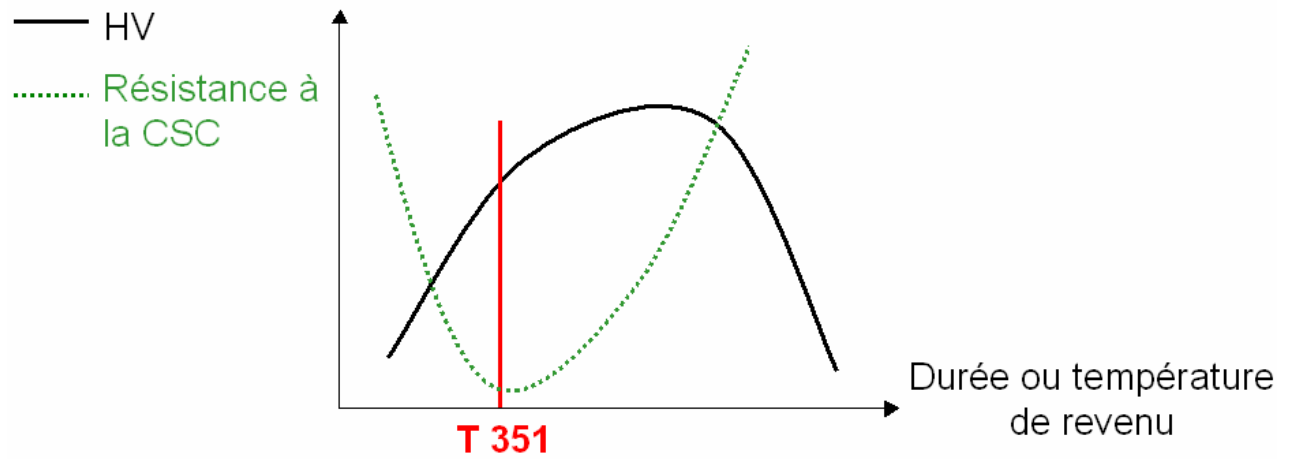


Figure III-11 : Evolution de la dureté et de la résistance à la CSC durant le revenu d'alliages d'aluminium à durcissement structural.

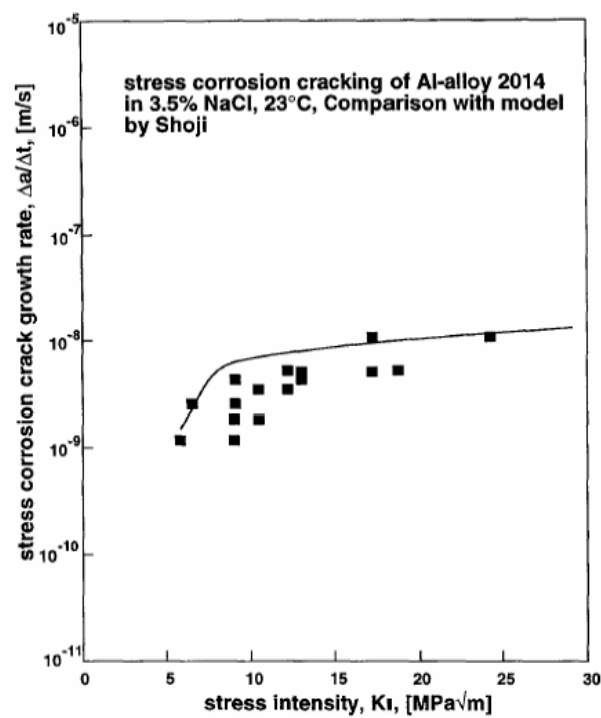


Figure III-12 : Effet du facteur d'intensité des contraintes sur la vitesse de propagation en CSC de l'alliage 2014 immergé deux fois par jour dans NaCl 3.5%. Les carrés sont les valeurs expérimentales et la courbe, les valeurs prédites par le modèle de Shoji [Vogt, 1998].

(zones GPB, Al_2Cu , Al_2CuMg) avec la matrice. Les zones GPB présentes au début de la réaction de précipitation sont cohérentes avec la matrice et sont facilement cisailables par les dislocations. Ces dislocations s'arrangent en bandes, ce qui localise la déformation. Ce type de déformation hétérogène est à l'origine d'empilements de dislocations au voisinage des joints de grains. Dans ce cas, la rupture intergranulaire peut être attribuée aux concentrations de contraintes dues à ces empilements. A un stade plus avancé de la réaction de précipitation, le degré de cohérence entre la matrice et les précipités intragranulaires formés diminue. Ces précipités sont alors contournés par les dislocations, ce qui rend la déformation homogène et limite les possibilités de localisation de l'endommagement mécanique.

- Vogt et Speidel ont également étudié l'évolution de la vitesse de fissuration en CSC en fonction du facteur d'intensité des contraintes pour les alliages 2014 et 7022 immergés deux fois par jour dans NaCl 3.5%. Ils comparent leurs valeurs expérimentales avec différents modèles : le slip dissolution model, le modèle de la mobilité de surface de Galvele et celui de Gerberich pour l'hydrogène interne. Dans le cas du 2014, le modèle de Shoji basé sur la dissolution anodique et la déformation plastique en pointe de défaut de corrosion est capable de prédire correctement l'effet du facteur d'intensité des contraintes sur la vitesse de propagation sur toute la gamme de facteur d'intensité de contraintes étudiée (5 à $30 \text{ MPa.m}^{1/2}$) (Figure III-12). Le modèle de Galvele quant à lui ne correspond pas aux mesures de vitesse [Vogt, 1998].
- Izu et al. ont montré que le temps à rupture pour un alliage 2017 dépendait de la densité de courant appliquée et pas de la contrainte appliquée. Ils concluent que le facteur contrôlant la CSC est la dissolution anodique locale [Burleigh, 1991].
- Enfin, un autre argument en faveur d'un mécanisme de dissolution anodique assistée par la contrainte est l'absence de fissuration dans l'eau distillée des alliages 2001 [Reboul, 1992]. Il est en effet connu sur les alliages 7xxx que, si la précipitation intergranulaire s'y prête, il peut y avoir fragilisation par l'hydrogène produit par la corrosion en présence de vapeur d'eau, même si cette dernière reste limitée au premier grain sous la surface [Holroyd, 1989]. La nécessité d'avoir des ions chlorures va à l'encontre d'un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène.

Ces nombreuses études sur les alliages 2xxx relient le mécanisme de CSC à des données électrochimiques. **La dissolution anodique de la pointe de fissure le long des joints de grains est retenue la plupart du temps comme mécanisme de propagation des fissures de CSC pour les alliages de la famille des 2xxx**, la phase dissoute pouvant être une zone dénudée le long du joint de grains, le joint de grains ou les précipités intergranulaires. Cette attaque intergranulaire peut avoir lieu avec ou sans contrainte. D'autres modèles de CSC basés sur les effets de l'hydrogène et les interactions corrosion-plasticité-hydrogène ont cependant également été évoqués dans le cas des alliages 2xxx. Dans la suite, ces mécanismes sont tout d'abord présentés de façon général pour les alliages d'aluminium, puis plus spécifiquement pour les alliages 2xxx.

1.3.2 Modèles basés sur les effets de l'hydrogène

A la réaction cathodique de réduction du proton $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (Eq. 7), sont associés des mécanismes basés sur les **effets de l'hydrogène**. L'effet de l'hydrogène dans les mécanismes de corrosion sous contrainte dans les alliages d'aluminium a longtemps été rejeté pour deux raisons. Tout d'abord, l'aluminium ne peut être fragilisé en présence d'hydrogène sec, même sous de très fortes pressions. De plus, la solubilité et la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans l'aluminium sont, à première vue, trop faibles par rapport aux vitesses de propagation des fissures.

Pourtant, depuis les années 70, de nombreuses preuves expérimentales, en particulier pour les alliages 7xxx, se sont accumulées et viennent confirmer la possibilité d'un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène. En effet, **l'apparence fragile** des faciès de rupture de CSC pour divers systèmes où le matériau étudié, de structure cubique à faces centrées est ductile en l'absence de milieu corrosif et **la discontinuité** de la propagation des fissures quand la sollicitation mécanique appliquée est monotone ne peuvent être expliquées seulement par un mécanisme de dissolution anodique. De plus, des tests ont montré que l'hydrogène produit pendant le processus de corrosion peut finalement diffuser dans le matériau à des vitesses importantes par des mécanismes de transport détaillés dans la suite, puis être piégé et se concentrer localement sur les défauts microstructuraux du matériau. Dans ce type de mécanisme, l'endommagement en CSC est du à la **fragilisation assistée par l'hydrogène** produit en pointe de fissure par la réduction cathodique couplée à la dissolution anodique du métal. C'est un processus discontinu. La rupture peut être intergranulaire ou transgranulaire. Quatre grandes

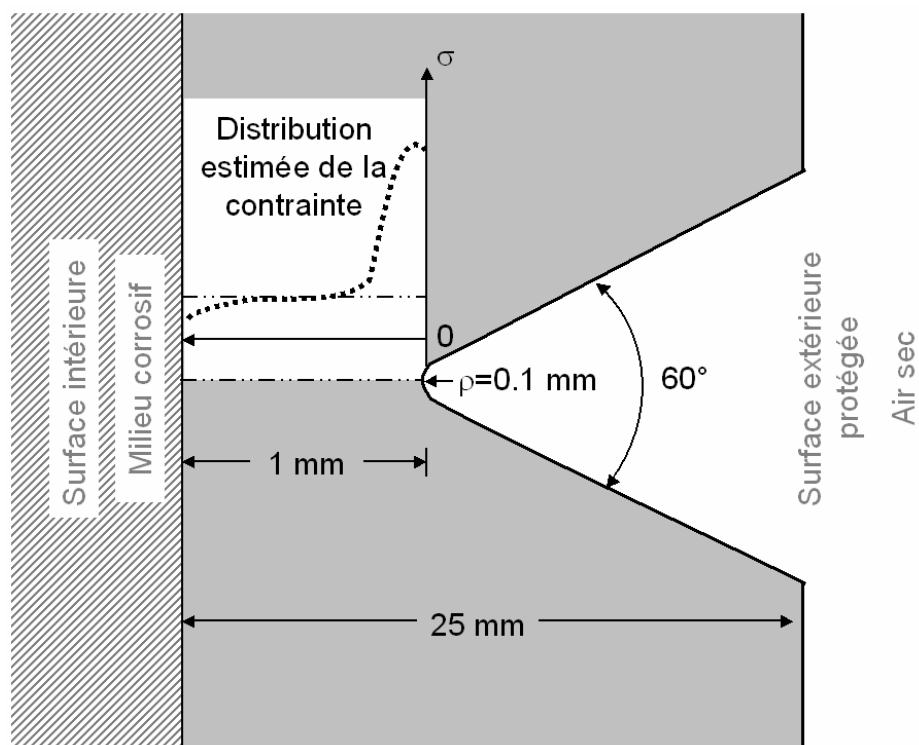


Figure III-13 : Tube creux conçu par Ratke et Gruhl pour montrer la propagation d'une fissure à partir d'une entaille sur la surface extérieure du tube, le milieu étant contenu dans le tube d'après [Gruhl, 1984].

étapes sont nécessaires au mécanisme de fragilisation par l'hydrogène : production, entrée, transport et piégeage de l'hydrogène.

- Tout d'abord, **les H^+ se forment lors de l'hydrolyse des cations aluminium** mis en solution en fond de fissure (Eq. 3). Ils sont ensuite **adsorbés sur le métal nu au cours de la réduction cathodique des protons** (Eq. 8).



La réduction des protons est en compétition avec la réduction de l'oxygène (Eq. 2). La réduction de l'hydrogène à la surface du métal est possible dès que des traces d'eau sont présentes dans le milieu [Rozenak, 2005]. L'expérience de la guillotine de Burnstein montre que dans les premiers moments de la repassivation, la réduction de l'hydrogène est majoritaire, l'oxygène étant absent en fond de fissure et son transport étant ralenti par la présence de produits de corrosion. Puis, le potentiel augmente et la réduction de l'oxygène reprend le dessus. La réduction de l'hydrogène est également favorisée par l'application d'un potentiel cathodique. Cette réaction est l'étape limitante lorsque le milieu est peu corrosif (eau, solutions non conductrices, présence de films protecteurs). Le processus d'adsorption est d'autant plus marqué qu'il est facilité par la destruction locale du film protecteur par la déformation plastique.

- **L'hydrogène** ainsi adsorbé **est pour partie absorbé** par le métal et pour partie, se recombine sous forme d'hydrogène gazeux suivant les réactions (Eq. 9) et (Eq. 10).



- L'hydrogène doit alors être **transporté**. L'expérience de Gruhl montre que l'hydrogène est capable de fragiliser les joints de grains loin de la surface où il est produit [Gruhl, 1984]. Dans cette expérience, l'hydrogène est produit sur la surface interne du métal en contact avec la solution corrosive (Figure III-13). Il diffuse vers le fond de l'entaille située sur la surface

externe en contact avec l'air et le fragilise. La fissure se propage finalement sous l'effet de la contrainte. L'hydrogène peut être transporté par diffusion sous contrainte en interstitiel, par diffusion intergranulaire ou par les dislocations. Bond et al. ont constaté in situ au MET sur de l'aluminium pur que l'hydrogène accélère la fissuration et augmente la mobilité des dislocations [Bond, 1987]. Chene et al. constatent que la zone fragilisée lors d'un chargement cathodique sur un 7075 sous-revenu est beaucoup plus étendue que ce qu'ils avaient prédit en considérant la diffusivité de l'hydrogène dans l'aluminium. Ceci les conduit à penser à un transport de l'hydrogène facilité par les dislocations ou bien à une perméation préférentielle de l'hydrogène le long des joints de grains [Chene, 1990]. La diffusion de l'hydrogène dans les joints de grains est l'étape limitante lorsque la production d'hydrogène est facile (milieu très corrosif, polarisation anodique ou cathodique, film protecteur piqûré, échantillons pré-corrodés).

- L'hydrogène est ensuite **piégé**. Chene et al., en faisant varier les conditions de chargement, constatent que la concentration en hydrogène est plus importante lors d'un chargement à température ambiante que lors d'un chargement à 120°C alors que la diffusivité et la profondeur de pénétration de l'hydrogène sont multipliées par 100. Ils proposent alors la formation d'une phase hybride, comme piège de l'hydrogène, phase qui ne serait pas stable à haute température. Les précipités Al_2CuMg seraient également des sites d'interaction préférentielle avec l'hydrogène [Chene, 1990].

Les mécanismes de fragilisation assistée par l'hydrogène peuvent être classés en trois catégories suivant l'effet de cet atome :

- modèle basé sur la **formation d'un hydrure fragile** [Coudreuse, 1992] ;
- modèle basé sur la **réduction des forces de cohésion du réseau cristallin** ;
- modèles basés sur l'**augmentation de la plasticité** : le modèle de la plasticité induite par l'hydrogène adsorbé (**AIDE** : Adsorbed Induced Dislocation Emission) [Lynch, 1996], le modèle de la plasticité localement favorisée par l'hydrogène (**HELP** : Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) [Birnbaum, 1994] et le modèle de la corrosion favorisée par l'hydrogène (**CEPM** : Corrosion Enhanced Plasticity Model) [Magnin, 1996].

Cas des alliages de la famille des 2xxx : arguments en faveur d'un mécanisme de fragilisation assistée par l'hydrogène

Dans le cas des alliages de la famille des 2xxx, il est souvent proposé que le mécanisme contrôlant la CSC des 2xxx soit la dissolution anodique accélérée et localisée par l'application d'une contrainte, comme on l'a vu précédemment. Cependant, quelques études se sont intéressées à l'**effet de l'hydrogène** dans ces alliages. Nous présentons ici les principaux résultats.

- Hardwick et al sont parvenus à fragiliser le 2124 (2024 avec une teneur plus faible en Fe et en Si) par l'hydrogène avec des conditions d'entrée sévères et dans une moindre mesure que pour le 7075 [Hardwick, 1982]. Ils utilisent le Set : Straining Electrode Test, c'est à dire qu'ils combinent le chargement avec l'application d'une contrainte pour permettre le transport de l'hydrogène par les dislocations. D'après eux, ce sont les zones GPB qui sont responsables de la sensibilité du 2124 à l'hydrogène. En effet, ce sont les alliages sous-revenus T351 et T4 les plus sensibles à la CSC. Ils expliquent cette sensibilité par des considérations microstructurales : les zones GPB forment des précipités durcissants cohérents. Le cisaillement de ces précipités localise le glissement dans un plan, ce qui adoucit localement l'alliage. L'hydrogène transporté par les dislocations s'accumule dans les bandes de glissement, intensifie la localisation et contribue à la rupture prématurée. L'hydrogène ne modifie pas le faciès, la rupture est toujours transgranulaire.
- Charitidou et al. ont identifié différents sites de piégeages de l'hydrogène dans le 2024. Ils utilisent le test EXCO comme test de corrosion accéléré et mesurent l'hydrogène désorbé pendant le chauffage des échantillons. Ils déterminent différents pics de désorption qu'ils font correspondre à différents sites microstructuraux [Charitidou, 1999]. **Le premier site identifié est « réversible »**, c'est à dire qu'il rejette continuellement de l'hydrogène lors d'un dégazage. Il intervient vers 100-150°C. Ce site sert de puit ou de source d'hydrogène. Il est insaturé. La concentration en hydrogène croît linéairement avec le temps d'exposition dans la solution EXCO. Cette croissance linéaire est due à la création pendant la corrosion de nouveaux chemins de pénétration de l'hydrogène. C'est le plus bas état en énergie. L'hydrogène est absorbé en **solution solide interstitielle**. Puis ils identifient **trois sites « irréversibles »** qui nécessitent le franchissement d'une barrière énergétique pour rejeter l'hydrogène (dégazage à haute température). Ils servent de puits pour l'hydrogène. A 200-350°C, un site vite saturé en hydrogène contenant 40 ppmw au bout de 60 h d'immersion est attribué aux **interfaces semi-**

cohérentes des précipités durcissants ou aux **interfaces incohérentes entre les dispersoïdes et le réseau de la matrice**. Lorsque les précipités ne sont pas cohérents avec la matrice, ils sont contournés par les dislocations qui peuvent alors capter des atomes d'hydrogène. A 410-490°C, un site contenant 300 ppmw au bout de 60 h est identifié comme étant un **hydrure Mg**. Il y a d'abord formation de Mg_2Si puis lorsque tout le Si est utilisé, formation de MgH_2 . Cet intervalle de température (410-490°C) correspond à la température de décomposition thermique de MgH_2 . Enfin, à 500-540°C, température de dissolution de Al_2Cu ou Al_2CuMg , le dernier site contient 1200 ppmw après 35 h d'immersion. Il est énergétiquement favorisé : c'est le premier à être saturé. Il est attribué aux précipités **Al_2Cu ou Al_2CuMg** .

- Pantelakis et al. ont observé qu'une exposition brève à l'air atmosphérique conduit à une réduction de l'allongement à rupture. La caractérisation en métallographie des profondeurs et densités d'attaque et la mesure de la perte de poids ne montrent aucune différence entre les différents échantillons. Ils en déduisent qu'il s'agit d'un effet de l'hydrogène, invisible en métallographie mais à l'origine de la réduction de la ductilité. L'évolution de la perte de ductilité en fonction du temps d'exposition dans la solution EXCO suit une loi exponentielle. L'hypothèse d'un processus contrôlé par la diffusion en volume est avancée. Des essais réalisés après avoir enlevé la partie corrodée permettent la restauration de la résistance mécanique et de la limite élastique mais pas de l'allongement à rupture. Ils concluent à un phénomène d'endommagement en volume qui n'est pas relatif au processus d'oxydation de surface, donc un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène [Pantelakis, 2000].

2 Techniques expérimentales

Afin de déterminer les mécanismes susceptibles d'être mis en jeu dans la CSC de l'alliage 2024-T351 parmi ceux qui ont été décrits précédemment, nous avons choisi de conduire une campagne d'essais spécifique permettant d'exacerber les interactions corrosion/déformation. Trois types d'essais ont été menés : des essais de traction lente sur des éprouvettes **lisses**, sur des éprouvettes **lisses pré-corrodées** et sur des éprouvettes **entaillées**. En vue de quantifier la cinétique de CSC, nous avons mis en œuvre dans cette étude une technique de **suivi électrique** de fissure. Cette technique permet de suivre l'évolution de la fissure in situ en temps réel.

2.1 Traction lente

Les échantillons de 2024-T351 sont prélevés dans le sens le plus sensible à la corrosion sous contrainte : le sens **travers court** de la tôle. En effet, nous avons vu au chapitre II que les joints de grains sont des sites préférentiels de localisation de l'endommagement en présence d'un environnement corrosif. L'orientation de ces joints par rapport à l'axe de contrainte principal a donc une importance primordiale vis à vis de la CSC. Un alliage commercial texturé est d'autant plus sensible à la CSC que l'axe de sollicitation est perpendiculaire au plan des joints de grains et ce, indépendamment du mécanisme d'avancée de fissure impliqué. Le sens travers court est ainsi plus sensible à la CSC que le sens travers long ou le sens long. La ténacité du 2024-T3 est donnée égale à 22.5 MPa.m^{1/2} dans le sens T_c contre 35.7 MPa.m^{1/2} dans le sens long [Develay, 1989]. Speidel indique que la contrainte maximale sans rupture à 84 jours dans NaCl 3.5% est de 55 MPa dans le sens T_c contre respectivement 170 et 140 MPa dans le sens L et T_L [Speidel, 1975].

Les éprouvettes ont une partie utile de section carrée 4 mm x 4 mm et de longueur 12 mm (Figure III-14). Elles sont polies mécaniquement au papier P1000 puis à la pâte diamantée jusqu'au micron. Trois types d'essais ont été réalisés : des essais pour lesquels **les 4 faces sont immergées**, des essais où l'endommagement a été localisé sur **une seule face**, les autres étant protégées avec un vernis acrylique ou une pâte siliconée et des essais sur **éprouvettes micro-entaillées** (Figure III-14 b1, b2 et b3). La protection permet de s'affranchir des effets de coin dus

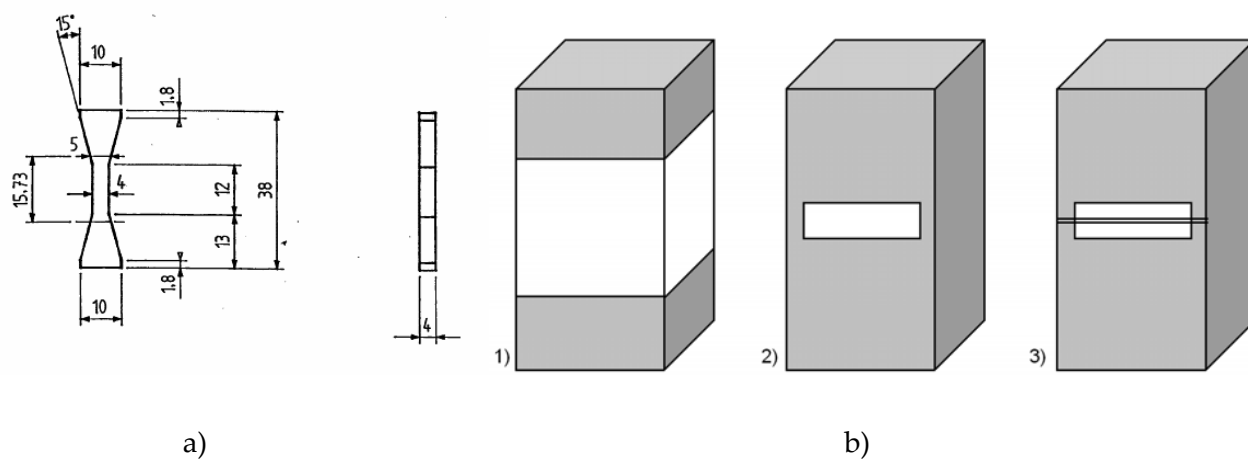


Figure III-14 : a) Plan des éprouvettes de traction lente ; b) Schéma de la partie utile 1) non protégée, 2) protégée et 3) entaillée protégée.

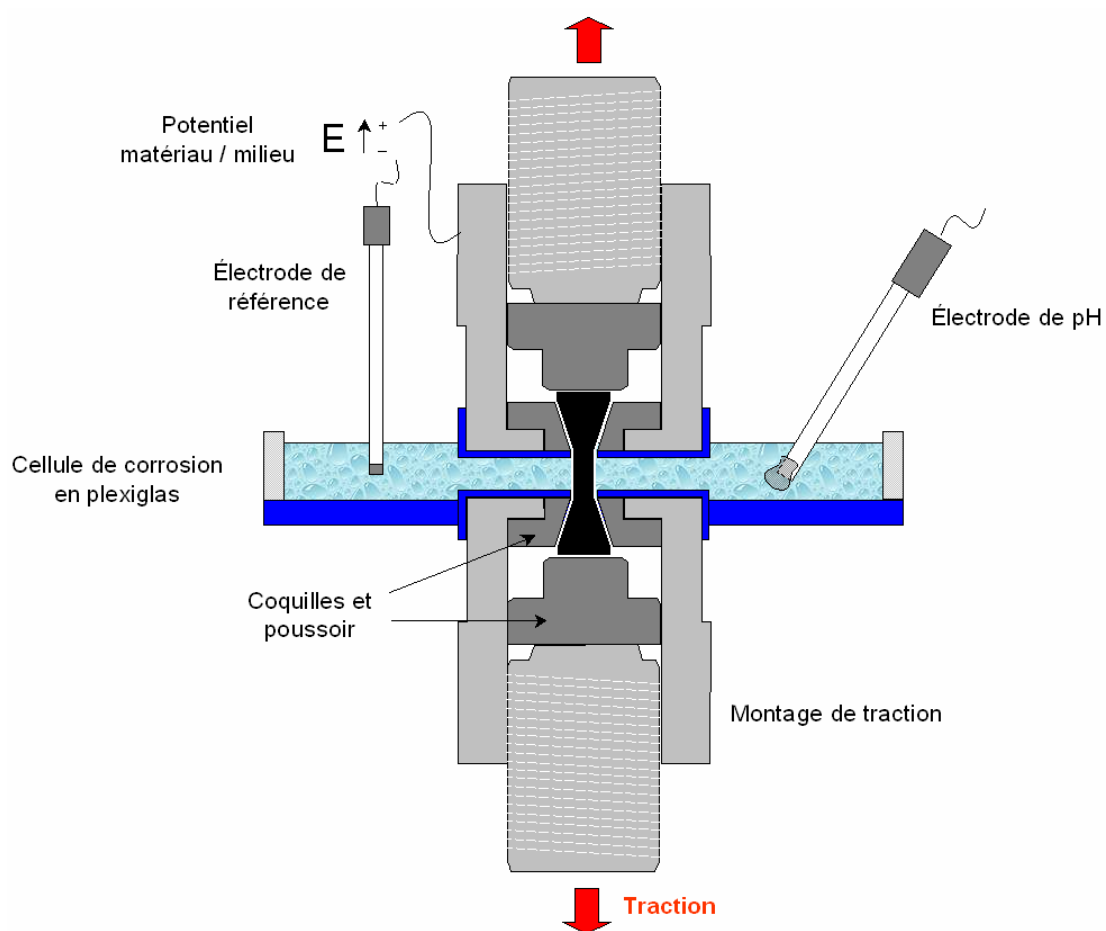


Figure III-15 : Schéma du montage de traction lente.

à la géométrie des éprouvettes et évite un amorçage multiple en dehors de la zone sélectionnée. L'entaille permet de localiser précisément la fissuration et facilite la monofissuration. Elle est réalisée à la scie à fil pour ne pas introduire de contraintes résiduelles. Le rayon de fond d'entaille est de 40 μm et la profondeur d'environ 120 μm . Les 3 faces non entaillées sont également protégées avec un vernis acrylique ou une pâte siliconée.

Le milieu corrosif est le même que pour les essais de corrosion en l'absence de contrainte : **NaCl 0.5 M, pH=7, naturellement aéré (ou désaéré), à potentiel libre**. La sollicitation mécanique est la traction lente à vitesse de déplacement de la traverse imposée. L'axe de traction est confondu avec le sens travers court de la tôle. **La vitesse de déformation choisie est $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$** . Il s'agit d'une vitesse couramment utilisée pour observer les interactions entre la déformation plastique et la corrosion dans les matériaux cubiques à faces centrées. La vitesse est un paramètre important dans les essais de traction lente. Le milieu corrosif doit avoir suffisamment de temps pour agir et donner lieu à un endommagement superficiel qui puisse interagir avec la plasticité.

Le montage de traction lente est composé d'une cellule en plexiglas et d'un montage de traction (Figure III-15). Le potentiel et le pH sont mesurés tout au long de l'essai. A la fin des essais, le faciès de rupture est observé avec un MEB conventionnel et le fût est observé en micrographie optique. Pour suivre l'évolution de la longueur de la fissure au cours de l'essai, certains ont été instrumentés avec la technique de suivi électrique.

2.2 Suivi électrique

L'intérêt de cette méthode est de pouvoir suivre en temps réel l'évolution de la profondeur de la fissure. Un courant constant de forte intensité (5-30 A) est appliqué sur une éprouvette fissurée, conductrice, de géométrie bien déterminée et la différence de potentiel V (50-150 μV) de part et d'autre de la fissure est mesurée à l'aide de deux électrodes (Figure III-16a). Le montage et les capteurs de déplacement LVDT sont isolés électriquement grâce à des plots et des pastilles isolantes.

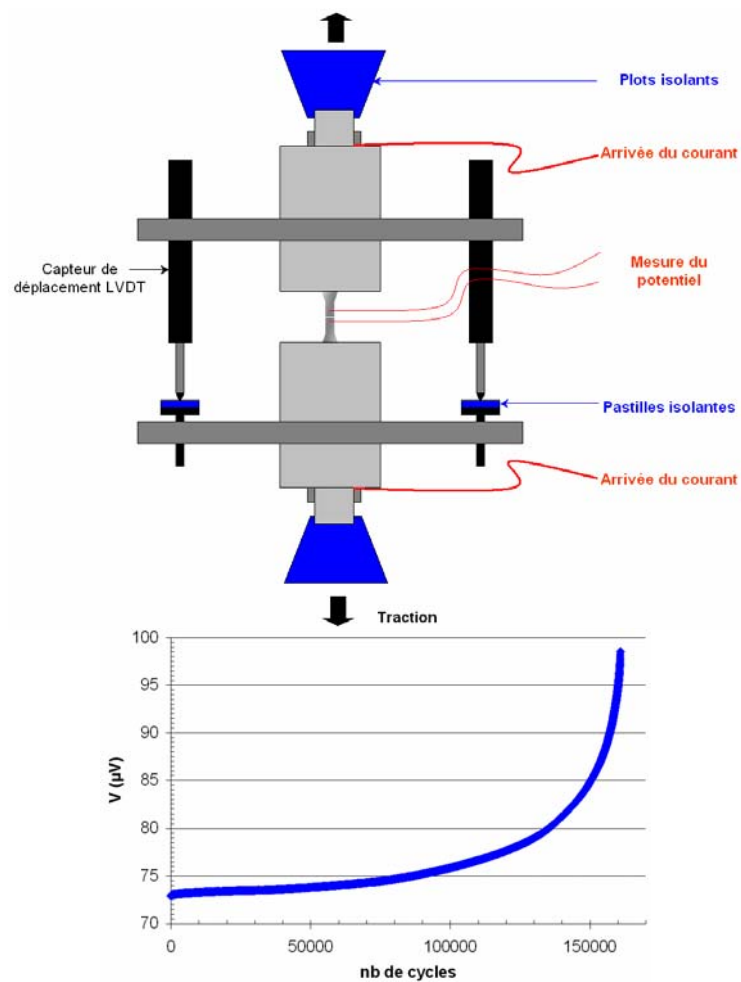


Figure III-16 : a) Branchement et isolation du montage ; b) Evolution de la différence de potentiel en fonction du nombre de cycles. La fréquence du suivi électrique est prise égale à 1 Hz. Ainsi, 1 cycle correspond à 1 s.

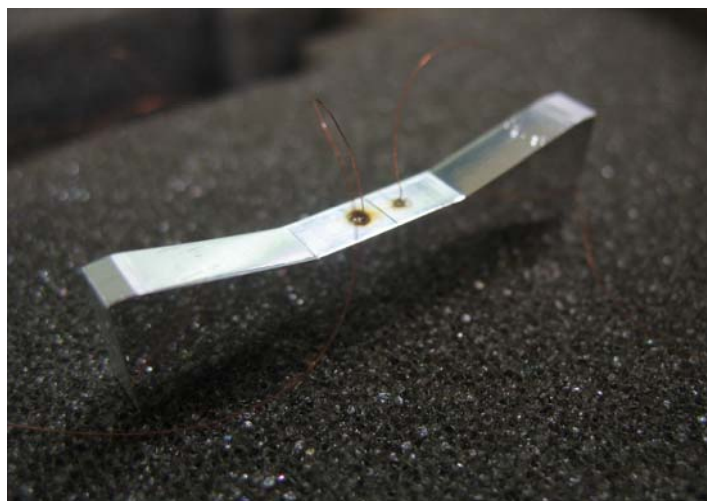


Figure III-17 : Soudage des fils de cuivre pour la mesure de la différence de potentiel.

Lorsque la fissure se propage, la section non fissurée de l'éprouvette diminue, sa résistance électrique augmente : la différence de potentiel augmente. Les résultats peuvent être représentés sur un graphique en reportant la différence de potentiel mesurée entre les électrodes en fonction du temps (Figure III-16b). Pour les fils de mesure, l'alliage 2024-T351 étant difficilement soudable, différentes techniques ont été testées. Finalement, des fils de cuivre de diamètre 200 µm ont été soudés par percussion. La soudure est très localisée, réduisant ainsi le transfert de chaleur et la zone thermiquement affectée par la soudure (Figure III-17).

La relation entre la différence de potentiel V et la longueur de la fissure a n'étant pas linéaire, cette technique nécessite une calibration. Différentes méthodes existent :

- des méthodes expérimentales : essai par repérage des plages de propagation de fissure après rupture (marquage du faciès de rupture en augmentant la charge maximale sur un cycle) ; essai couplé avec une autre méthode de suivi de fissure (suivi optique, compliance) ; essai utilisant un échantillon analogue électriquement (feuille d'aluminium) : l'avancée de la fissure est alors simulée par découpe au cutter ;
- pour certaines géométries d'éprouvettes, des formules existent qui dépendent de la géométrie et du positionnement des électrodes ;
- des méthodes numériques (simulation par éléments finis).

La formule de Johnson s'applique à la géométrie des éprouvettes utilisées (Single Edge Notched Tensile Specimen SENT) :

$$a = \frac{2W}{\pi} \cos^{-1} \left\{ \frac{\cosh\left(\frac{\pi y}{2W}\right)}{\cosh\left[\frac{V}{V_0} \cosh^{-1}\left(\frac{\cosh\left(\frac{\pi y}{2W}\right)}{\cos\left(\frac{\pi a_0}{2W}\right)}\right)\right]} \right\} \quad (\text{Eq. 11})$$

avec a la longueur de la fissure, a_0 la longueur de la fissure initiale, W la largeur de l'éprouvette, V la différence de potentiel mesurée de part et d'autre de la fissure, V_0 la différence de potentiel initiale (lorsque $a=a_0$) et Y la demi-distance entre les deux électrodes de mesure.

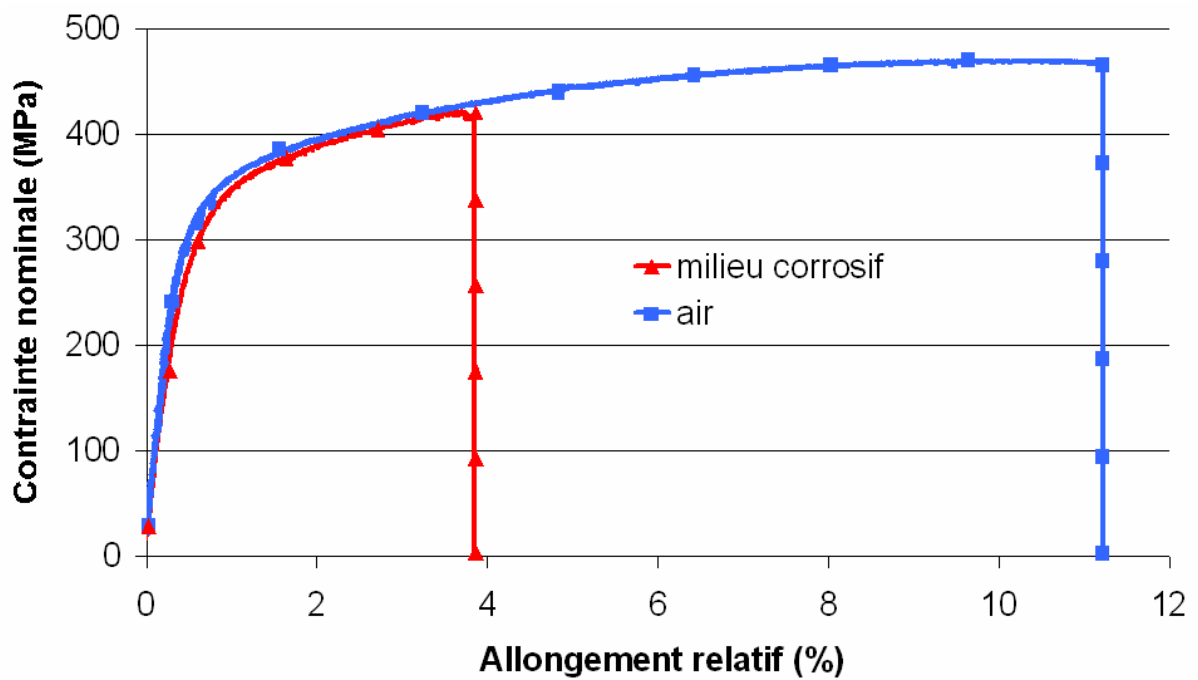


Figure III-18 : Effet du milieu corrosif sur les caractéristiques mécaniques : avec des carrés bleus la courbe à l'air ; avec des triangles rouges, la courbe en milieu corrosif.

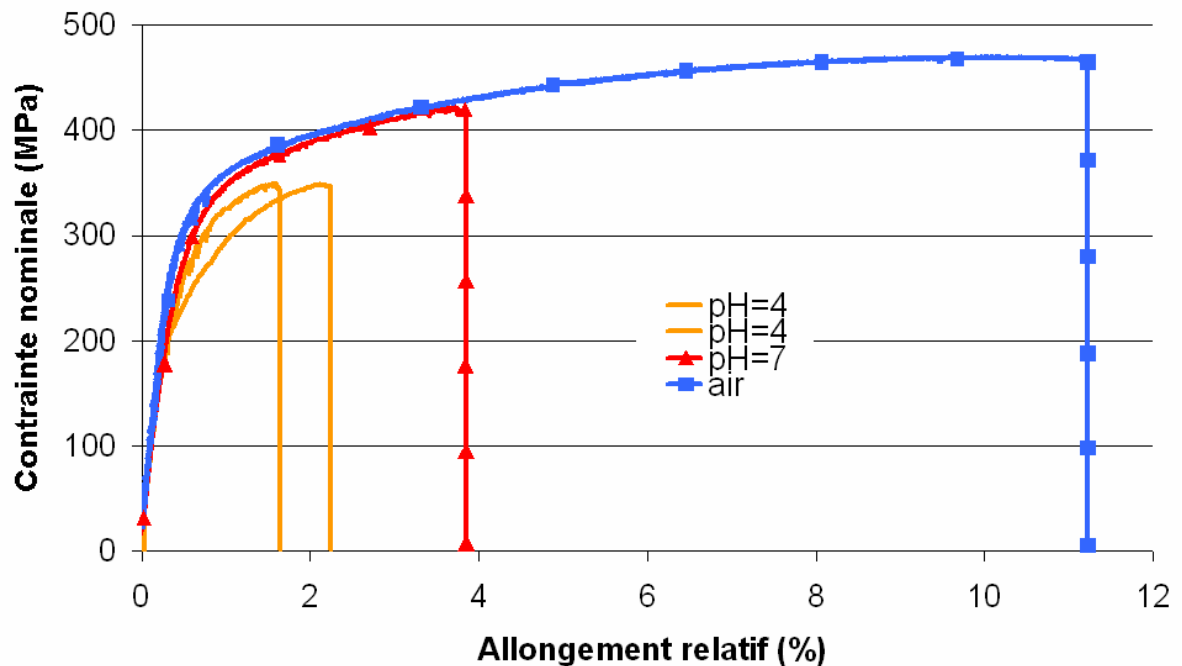


Figure III-19 : Effet du pH sur les caractéristiques mécaniques : avec des carrés bleus la courbe à l'air ; avec des triangles rouges, la courbe de CSC à pH=7 et en orange sans symbole, la courbe de CSC à pH=4.

3 Résultats

Après avoir décrit les moyens expérimentaux utilisés, les résultats obtenus sur le 2024-T351 sont maintenant détaillés et discutés. L'effet **macroscopique** du milieu corrosif est tout d'abord présenté en étudiant **l'effet du pH et de la concentration en chlorures** sur les caractéristiques mécaniques de l'alliage et notamment sur la ductilité.

3.1 Effet macroscopique du milieu

Les essais de traction lente permettent de déterminer l'influence de l'environnement sur les propriétés mécaniques de l'alliage 2024-T351. Le milieu corrosif (NaCl 0.5 M, pH=7, naturellement aéré, à potentiel libre) induit une nette diminution de l'allongement à rupture (Figure III-18). Plusieurs milieux corrosifs ont été testés afin de déterminer l'effet du pH (pH=4 et pH=7) et de la concentration en chlorures (0.5 M et 0.05 M).

3.1.1 Effet du pH

Une solution à pH=7 induit une diminution de l'allongement à rupture d'un facteur 3 (courbe en triangles rouges) alors que la solution à pH=4, un facteur 5 à 7 (courbes oranges sans symbole) (Figure III-19). Autrement dit, pour atteindre la rupture de l'échantillon, les essais à pH=4 sont 1.5 à 2 fois plus courts (6.45 et 4.38 jours contre 9.6 jours). Il convient cependant de rappeler la faible reproductibilité de l'allongement à rupture au cours des essais de traction à l'air (Chapitre I). Ces courbes ne permettent pas de quantifier l'effet du pH mais donnent une tendance générale.

En observant le fût des éprouvettes, les essais à pH=4 conduisent à des fissures très fines. L'endommagement est principalement intergranulaire avec peu de piqûres (Figure III-20a). Les essais à pH=7 conduisent à la formation de halos et de piqûres. Les fissures sont plus émoussées (Figure III-20b). Cependant, les essais à pH=4 sont deux fois plus courts, il est donc difficile de conclure sur la morphologie des fissures, l'éprouvette ayant passé deux fois moins de temps dans la solution corrosive.

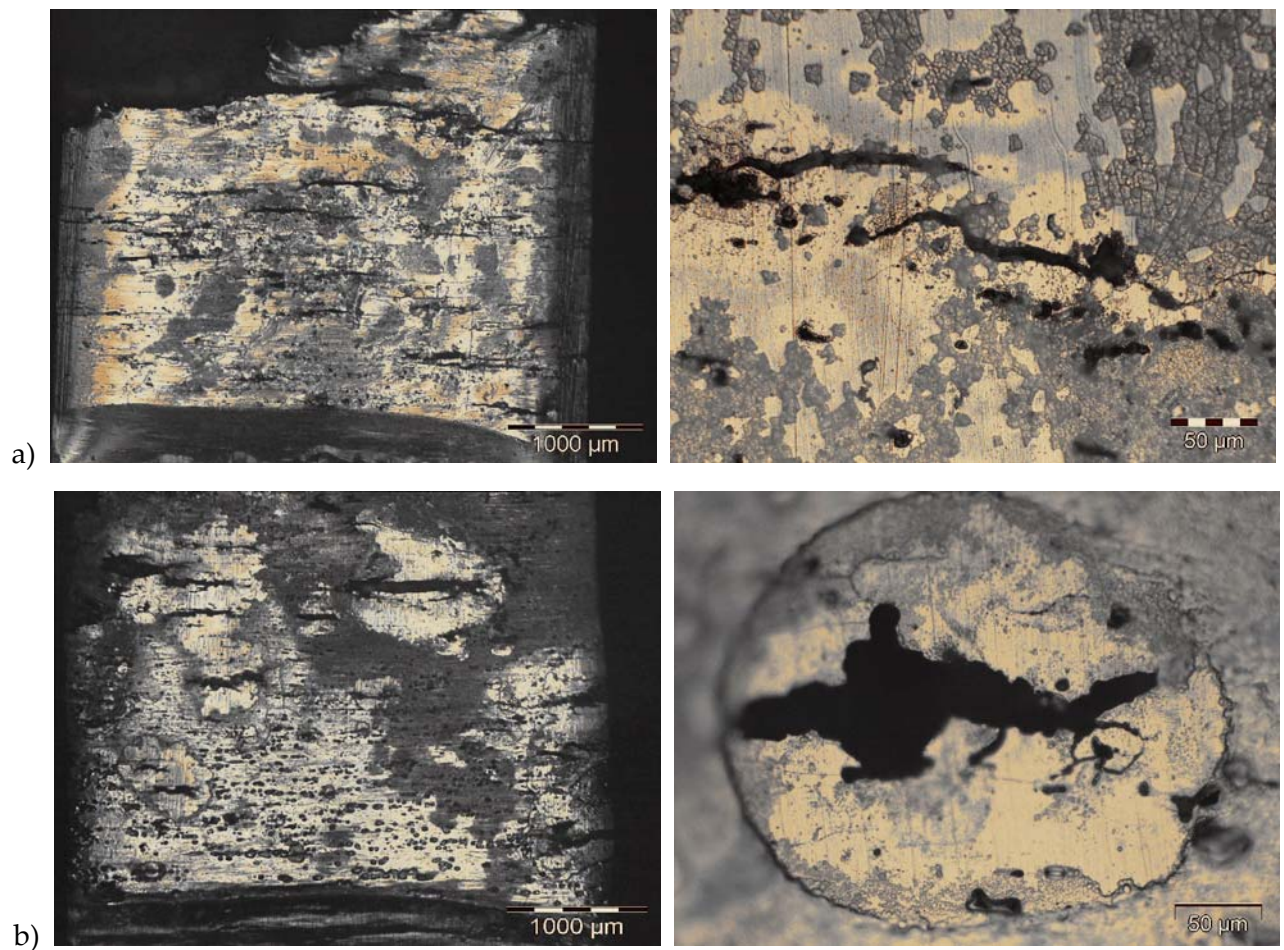


Figure III-20 : Effet du pH : a) CSC à pH=4 (6.45 jours) : les fissures sont fines et peu émoussées, b) CSC à pH=7 (9.69 jours) : les fissures sont émoussées.

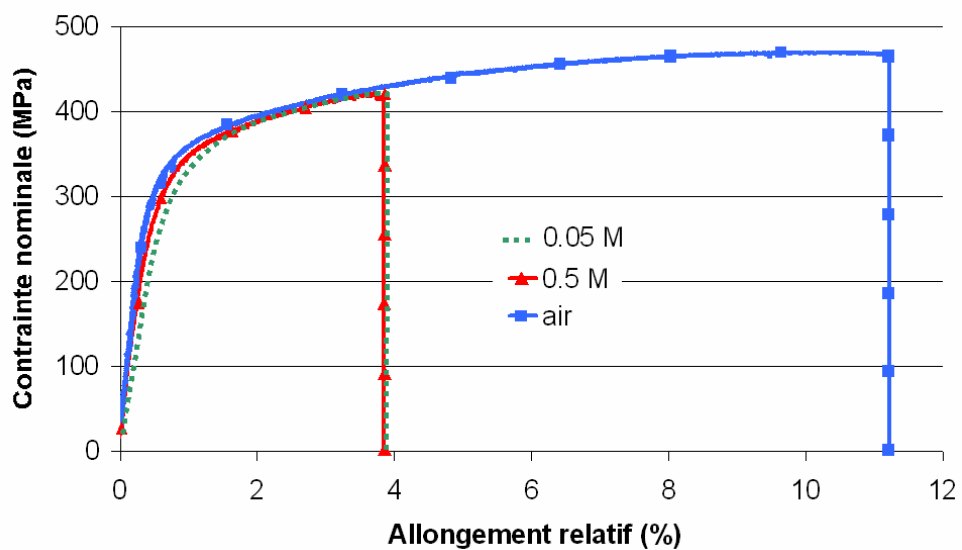


Figure III-21 : Effet de la concentration en chlorures : avec des carrés bleus, la courbe à l'air, avec des triangles rouges, la courbe de CSC dans NaCl 0.5 M et en pointillés verts la courbe de CSC dans NaCl 0.05 M.

3.1.2 Effet de la concentration en chlorures

La concentration en chlorures (entre 0.5 M et 0.05 M) ne semble avoir aucune influence sur les propriétés mécaniques : les courbes se superposent (Figure III-21). Les essais à rupture ont la même durée (9.6 et 9.69 jours). Sur le fût, les fissures sont émoussées dans les deux cas.

La concentration en chlorures et le pH jouent sur les tous premiers instants de la CSC en déstabilisant le film passif et en modifiant les réactions susceptibles de se produire dès l'ajout du milieu corrosif. Dès que la fissure est amorcée, il se crée un milieu confiné de composition, pH, conditions électrochimiques très différentes de la solution extérieure (acidification du milieu, concentration en chlorures, appauvrissement en oxygène).

L'étude de la corrosion localisée en l'absence de contrainte appliquée (Chapitre II) a montré une sensibilité à la piquûration et à la corrosion intergranulaire. Contrairement aux Al-Li-Cu-Ag [Connolly, 2005], pour lesquels la contrainte est nécessaire à l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC, l'amorçage dans le 2024-T351 est facile et rapide. Un défaut de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur sur 150 à 250 μm de profondeur est obtenu au bout de seulement 7 h d'immersion dans NaCl 0.5 M à pH=7 naturellement oxygéné (Chapitre II). **La déformation plastique n'est pas nécessaire à cette phase d'amorçage.** Il convient de noter que 7 h d'essai de traction lente à $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ correspondent à une déformation plastique très faible (0.13 %). L'effet de la déformation plastique sur cette phase n'est donc pas étudiée. **Il s'agit, dans le cas de l'alliage 2024-T351, d'un amorçage électrochimique. Les défauts de corrosion intergranulaire servent de sites d'amorçage aux fissures de CSC et permettent de localiser la dissolution anodique et la plasticité dans les mêmes régions.** La suite de cette étude vise à comprendre comment les défauts de corrosion localisée se comportent quand ils sont couplés à la déformation plastique.

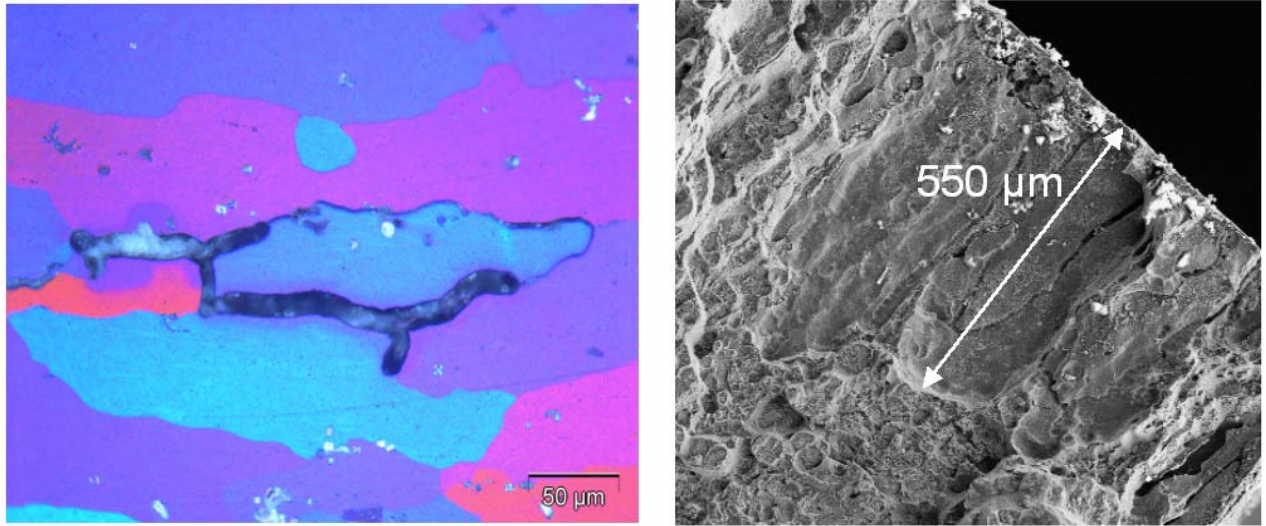


Figure III-22 : Micrographie optique d'une fissure de CSC intergranulaire révélée après oxydation anodique (à gauche) et cliché MEB d'un faciès de CSC intergranulaire (à droite).

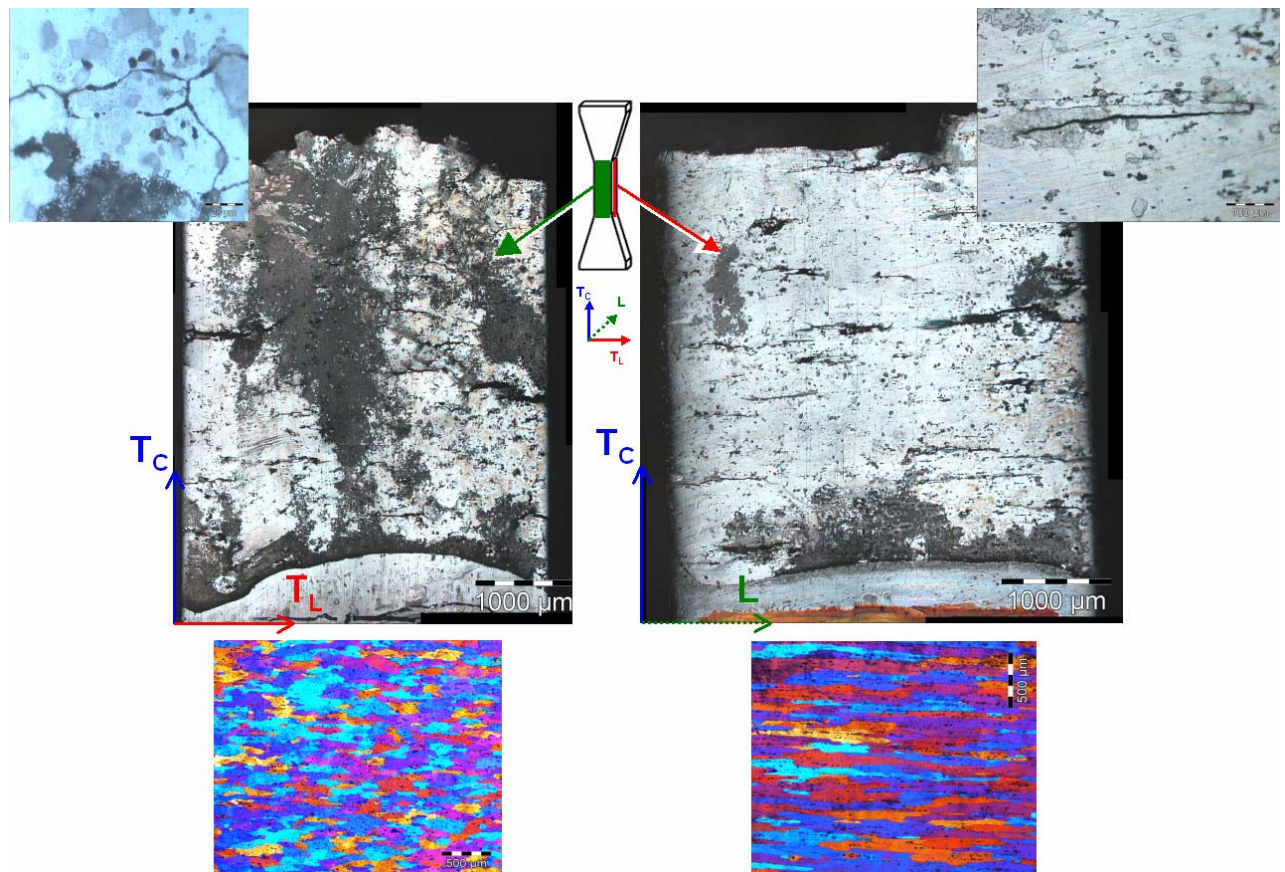


Figure III-23: Micrographie optique des fissures de CSC intergranulaires en lien avec la texture morphologique de chaque face révélée par oxydation anodique.

3.2 Effet de la contrainte sur la corrosion intergranulaire

De la même façon que nous avons caractérisé la corrosion intergranulaire dans l'alliage 2024-T351 dans le chapitre II, nous allons maintenant caractériser le comportement de l'alliage en CSC, c'est à dire identifier le phénomène, le quantifier en termes de cinétique et essayer d'en comprendre les mécanismes.

3.2.1 Nature de la fissuration en CSC

Suite à l'application d'une contrainte monotone en milieu corrosif (essais de traction lente à $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ sur des éprouvettes à section carrée), le développement de fissures de corrosion sous contrainte a été observé. Les fissures se propagent de façon **intergranulaire** (Figure III-22). Elles sont courtes et accidentées sur la face (T_C , T_L) et longues sur la face (T_C , L) (Figure III-23).

Quelques zones transgranulaires ont toutefois été observées en milieu NaCl 0.05 M (Figure III-24a) et sur les éprouvettes micro-entaillées (Figure III-24b). Dans le cas des éprouvettes micro-entaillées, une zone transgranulaire est systématiquement observée en avant de l'entaille. Les zones intergranulaires s'amorcent sur des plans juste en dessus ou en dessous du plan de l'entaille mais pas directement à partir du fond de l'entaille.

3.2.2 Morphologie des fissures de CSC

La morphologie du défaut est très similaire à celle observée sans sollicitation mécanique : une **forme semi-elliptique** (Figure III-25a). Lorsque l'alliage est sollicité mécaniquement et que l'endommagement électrochimique est localisé sur une seule face (les autres étant protégées avec du vernis) les défauts de corrosion intergranulaires isolés **coalescent sur toute la largeur de l'éprouvette** (Figure III-25b).

Sur une coupe transverse, une fissure typique est composée de deux parties de morphologies différentes (Figure III-26) : une fissure émousée, probablement par dissolution des flancs, de 10 μm de large, profonde de 200 μm en moyenne prolongée par une fissure fine de 100 nm de large, d'environ 200 μm d'avancée devant la fissure émousée. Ces morphologies sont similaires à celles observées au chapitre II en l'absence de contrainte appliquée mais sont obtenues pour des

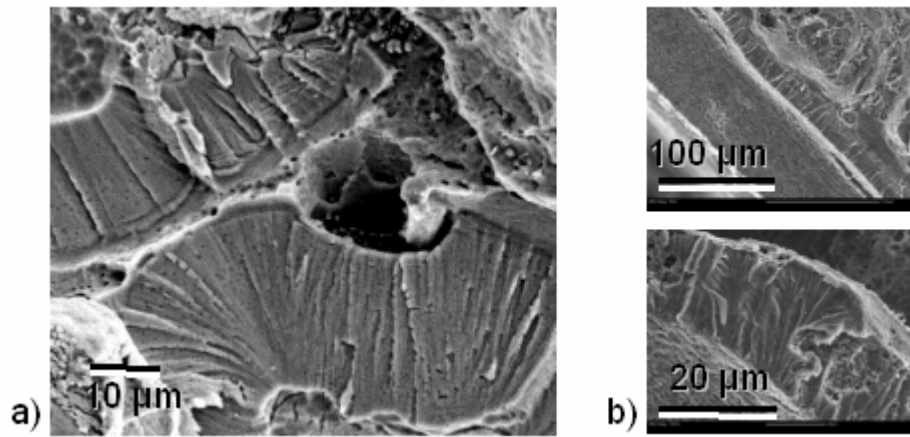


Figure III-24 : Image MEB montrant des zones transgranulaires sur un faciès de CSC a) dans NaCl 0.05 M, pH=7 et b) dans NaCl 0.5 M, pH=7 en avant de l'entaille.

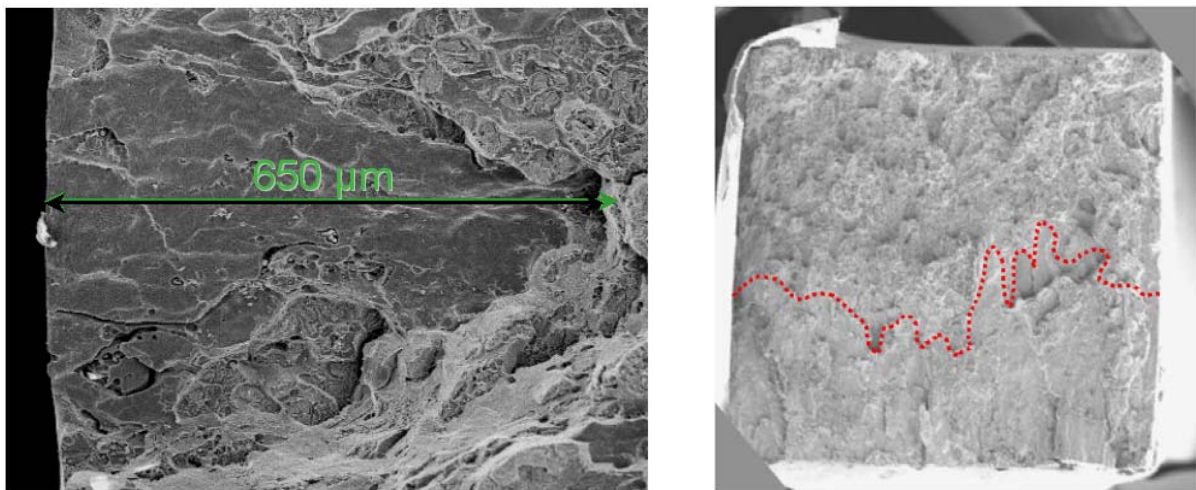


Figure III-25 : a) Morphologie semi elliptique du défaut de corrosion intergranulaire sous contrainte ; b) défaut de corrosion intergranulaire sous contrainte s'étendant sur toute la largeur de l'éprouvette.

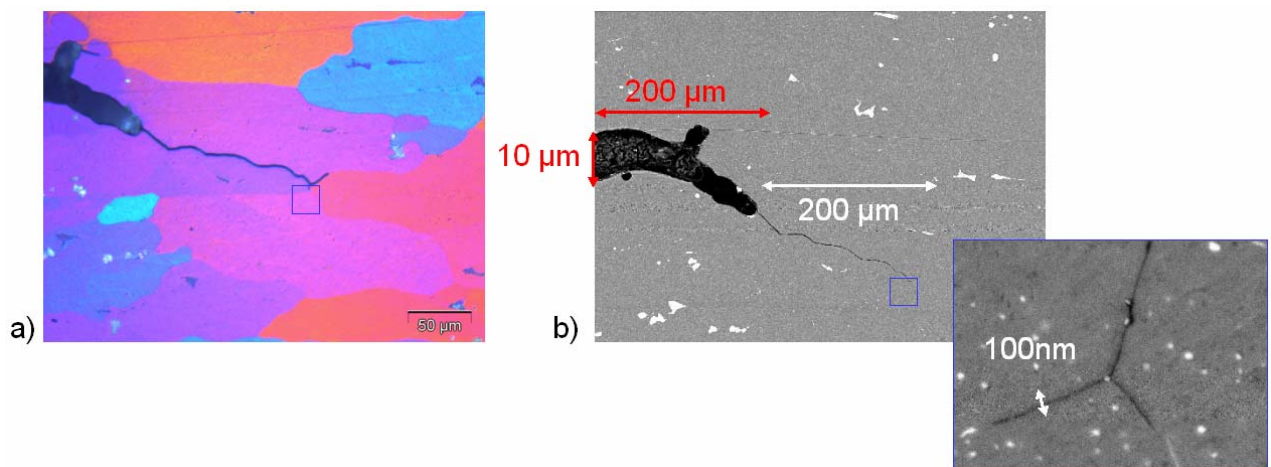


Figure III-26 : Les deux morphologies de la fissure a) en micrographie optique révélée par oxydation anodique et b) en MEB-FEG : fissure émoussée 200 µm x 10 µm et fissure fine 200 µm x 100 nm.

durées d'immersion nettement plus courtes : quelques jours en CSC contre plusieurs mois en l'absence de contrainte appliquée.

3.2.3 Profondeur

Une statistique des profondeurs des défauts mesurées sur le faciès d'éprouvettes rompues en traction lente a montré que **la corrosion intergranulaire sous contrainte atteint des profondeurs beaucoup plus élevées qu'en l'absence de contrainte appliquée pour les mêmes durées d'immersion** (Figure III-27). Pour les essais où l'endommagement n'est pas localisé sur une seule face de l'éprouvette (4 essais, 37 défauts isolés examinés, 2 à 12 défauts par essai), la contrainte prolonge les défauts isolés de corrosion statique vers des profondeurs de l'ordre de 600 μm . Lorsque l'endommagement est localisé sur une seule face (4 essais avec ou sans entaille, 5 défauts mesurés), il s'étend sur toute la largeur de l'éprouvette et peut atteindre 2 mm de profondeur.

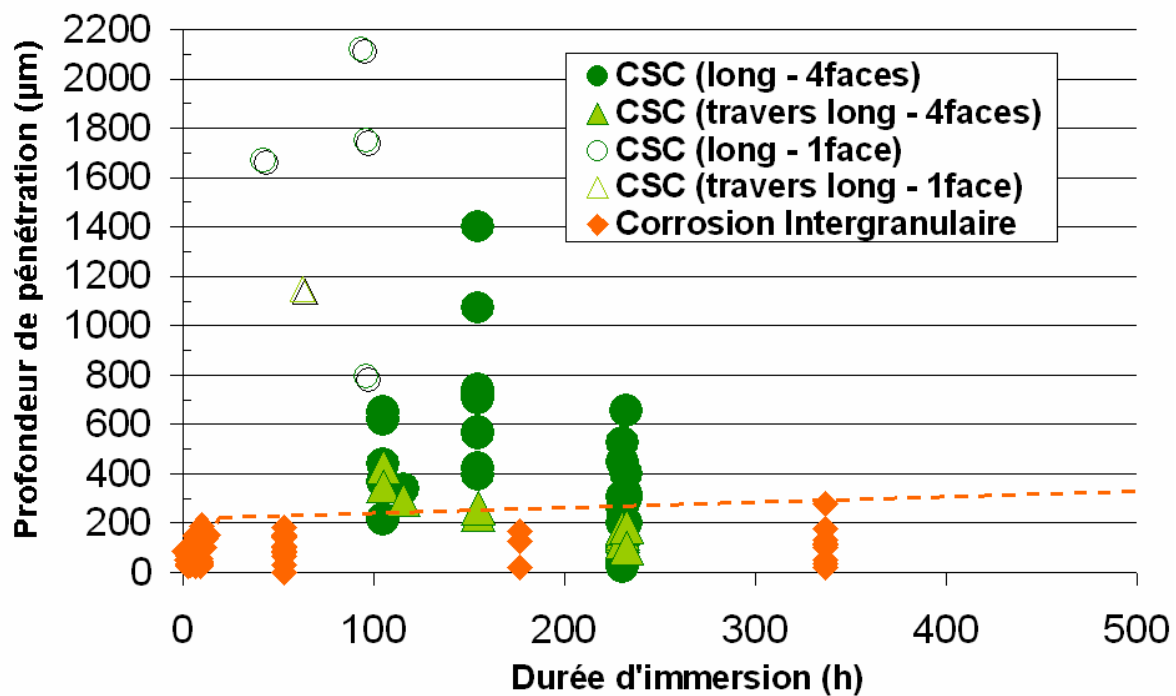


Figure III-27 : en vert (triangles + cercles), les profondeurs de pénétration des défauts de corrosion intergranulaire observées sur les faciès de rupture après traction lente en fonction de la durée de l'essai (> 2 mm) et en orange (losanges), rappel de la cinétique de corrosion intergranulaire caractérisée dans le chapitre II. En plein les profondeurs mesurées sur des éprouvettes où les 4 faces sont exposées dans le milieu corrosif ; avec symboles ouverts, les essais où une seule face est immergée.

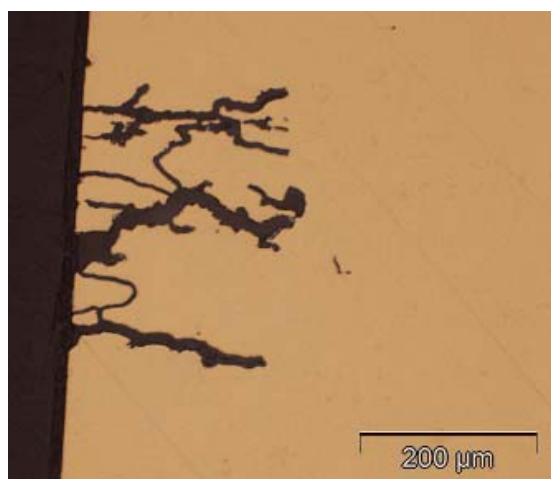


Figure III-28 : Profondeur moyenne typique des fissures secondaires émoussées : 200 μm .

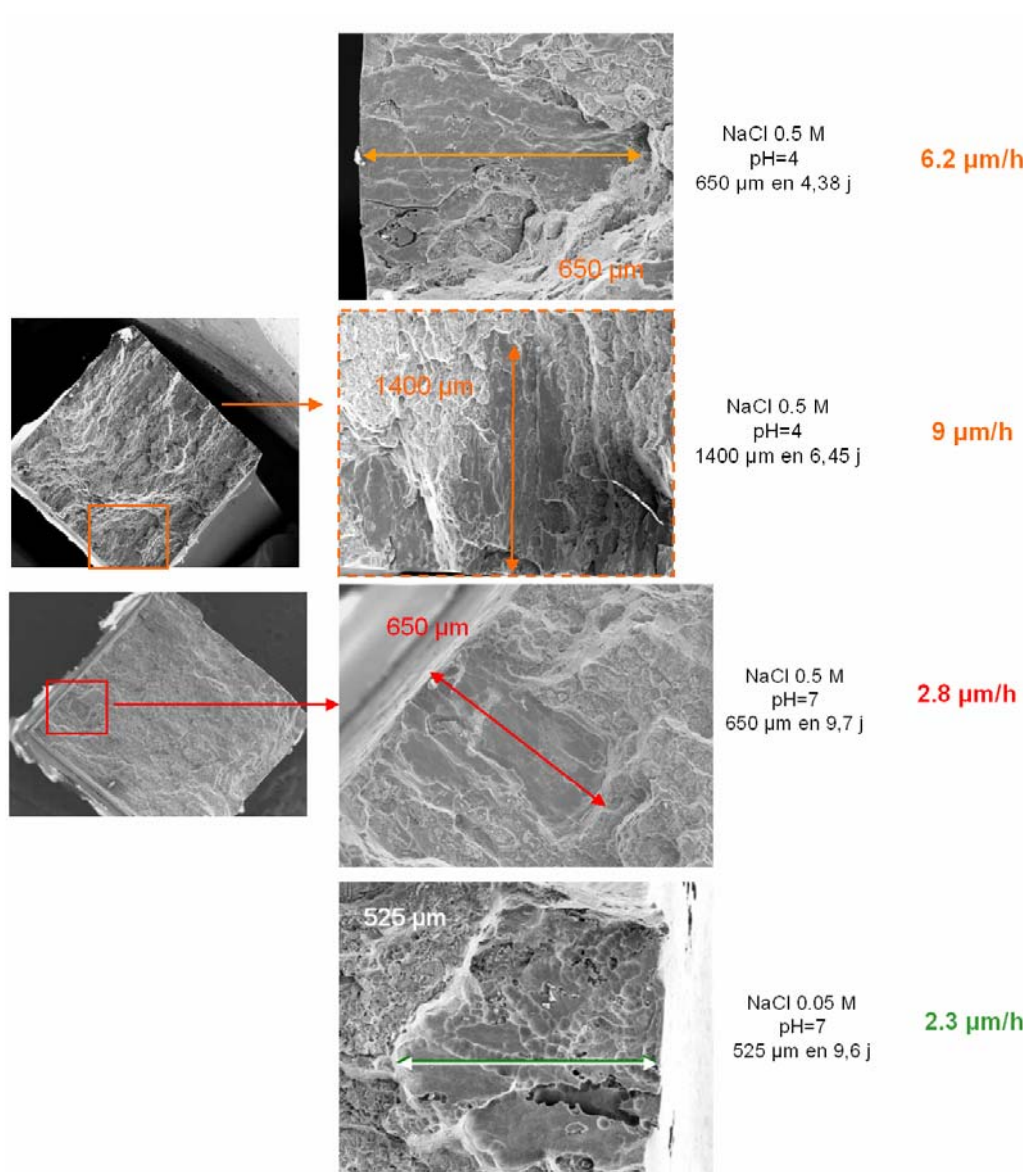


Figure III-29 : Faciès de rupture après traction lente dans NaCl 0.5 M, à pH=4 et à pH=7 et dans NaCl 0.05 M à pH=7.

Sur des coupes transverses d'échantillons rompus, nous avons constaté que les fissures secondaires atteignent une profondeur caractéristique de 200 μm , profondeur caractéristique critique déjà observée en l'absence de contrainte appliquée au chapitre II (Figure III-28).

3.2.4 Cinétique

Les premiers essais de traction lente – sans protection ni méthode de suivi – menés jusqu'à rupture permettent de donner un premier ordre de grandeur de la vitesse de CSC en supposant que la vitesse est constante au cours de l'essai et en considérant le défaut le plus profond ramené à la durée de l'essai. La vitesse varie entre 2 et 10 $\mu\text{m}/\text{h}$. Elle est 2 à 3 fois plus élevée à $\text{pH}=4$ qu'à $\text{pH}=7$ (Figure III-29). Cependant, le caractère aléatoire de l'amorçage des fissures rend la quantification délicate. Dans la suite, la cinétique a été déterminée sur des éprouvettes instrumentées par une méthode de suivi in situ en continu de l'avancée de la fissure. L'endommagement électrochimique est localisé sur une seule face.

Deux régimes de propagation différents ont été mis en évidence (Figure III-30) :

- **une propagation d'abord très rapide : 60 $\mu\text{m}/\text{h}$ en moyenne ;**
- **une propagation plus lente : 6 $\mu\text{m}/\text{h}$.**

En comparant avec les essais en l'absence de contrainte appliquée (Figure III-31), **la déformation plastique accélère la corrosion intergranulaire d'un facteur 1 à 3 dans la partie initiale rapide et d'1 à 2 ordres de grandeur dans le régime lent de propagation.**

Peu de données existent dans la bibliographie. Vogt rapporte l'existence d'un facteur 10 entre la cinétique de corrosion sous contrainte et de corrosion intergranulaire de l'alliage 2014 dans l'eau [Vogt, 1998]. Liu indique que la contrainte augmente la vitesse de corrosion intergranulaire d'un facteur 7 lorsque la contrainte vaut 45% de la R_e et d'un facteur 2.8 lorsque la contrainte vaut 15% de la R_e , pour une sollicitation dans le sens travers court et une pénétration de la corrosion dans le sens long [Liu, 2004]. Dans une autre publication, Frankel propose un facteur 1.5 entre la corrosion intergranulaire et la CSC sur les 7 premières heures d'immersion (Figure III-32) [Liu, 2001]. Robinson évoque un facteur 10 entre la vitesse de propagation lors de tests de corrosion intergranulaire en solution EXCO en brouillard salin acide et lors de tests de

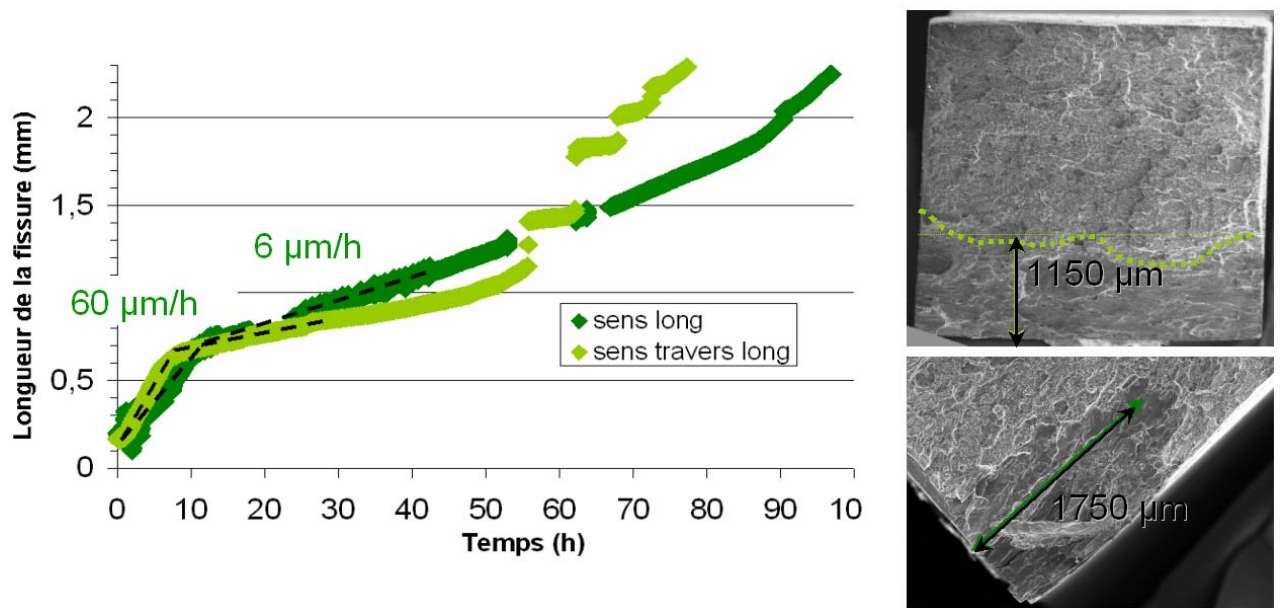


Figure III-30 : Courbes de propagation $a=f(t)$ obtenues grâce au suivi électrique pour une propagation dans le sens travers long et une propagation dans le sens long et faciès de rupture correspondant : en haut, à l'essai de propagation dans le sens travers long et en bas, à l'essai de propagation dans le sens long .

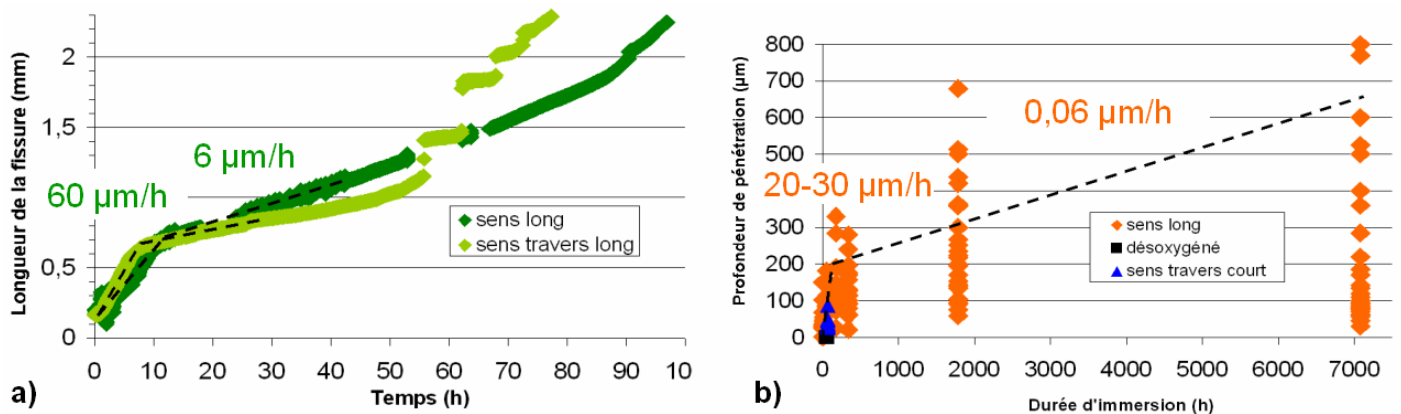


Figure III-31 : Comparaison des propagations a) en CSC : essais de traction lente à $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ sur éprouvettes micro-entaillées instrumentés avec la méthode de suivi électrique ; b) en l'absence de contrainte appliquée : coupes transverses d'échantillons massifs après immersion dans NaCl 0.5 M (Chapitre II).

CSC à charge constante (175 MPa) en solution EXCO : 6.2 $\mu\text{m/h}$ pour les tests EXCO contre 61 $\mu\text{m/h}$ pour les essais de CSC [Robinson, 1999]. La solution EXCO est une solution très oxydante. La différence de vitesse entre les tests EXCO et les tests de CSC sont dus à la différence de solution corrosive utilisée mais surtout à la différence du niveau de contrainte. Robinson et al. constatent que le rapport des vitesses entre les tests EXCO et les tests de CSC est indépendant de la morphologie des grains, preuve que les deux mécanismes, corrosion feuilletante et CSC, sont liés.

Pour comparer les essais instrumentés par le suivi électrique avec les premiers essais réalisés, des vitesses moyennes ont été calculées avec la même méthode que pour les premières approximations, c'est à dire en supposant la vitesse constante au cours de l'essai et en considérant le défaut le plus profond ramené à la durée de l'essai. Les vitesses valent 18.2 et 18.4 $\mu\text{m/h}$ (1750 μm en 4 jours et 1150 μm en 2.6 jours). Par rapport aux premiers essais sans protection ni méthode de suivi, là encore, nous constatons que la localisation de l'endommagement accélère la fissuration. L'état de contrainte et les conditions électrochimiques associées aux deux types de défauts sont différents. C'est sur ce point que nous allons insister dans la suite.

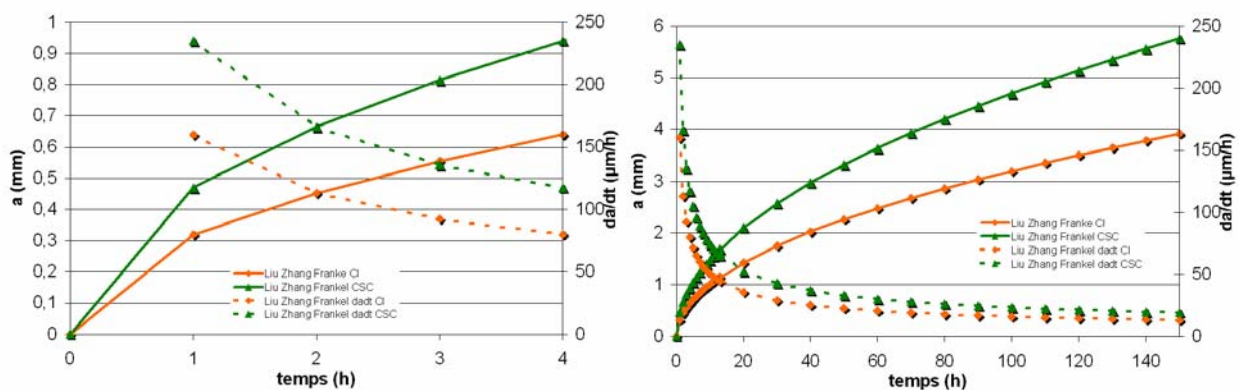


Figure III-32 : Cinétique obtenue par Liu, Frankel et Zhang sur un alliage 2024-T3 d'épaisseur 1.9 cm dans NaCl 1 M avec bullage d'oxygène et à potentiel anodique imposé (-580 mV) par la technique de « foil penetration ». A gauche, en losanges oranges, les résultats sans contrainte dans le sens L ($a=0.32 t^{1/2}$) et en triangles verts, les résultats de CSC dans le sens (L-T_L) ($a=0.47 t^{1/2}$). A droite, les courbes extrapolées pour des durées supérieures d'après [Liu, 2004].

$$F(\varphi) = \left[M_1 + M_2 \left(\frac{a}{t} \right)^2 + M_3 \left(\frac{a}{t} \right)^4 \right] f_\varphi f_w \quad f_\varphi = \left[\left(\frac{a}{t} \right)^2 \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \right]^{1/4}$$

a) $M_1 = 1.13 - 0.09 \left(\frac{a}{c} \right)$
 $M_2 = -0.54 + \frac{0.89}{0.2 + \left(\frac{a}{c} \right)}$
 $M_3 = 0.5 - \frac{1}{0.65 + \left(\frac{a}{c} \right)} + 14 \left(1 - \frac{a}{c} \right)^{24}$

$$f_w = \left[\frac{1}{\cos \left(\frac{\pi c}{2W} \sqrt{\frac{a}{t}} \right)} \right]^{1/2}$$

b) $F(A) = \left[M_1 + M_2 \left(\frac{a}{t} \right)^2 + M_3 \left(\frac{a}{t} \right)^4 \right] \sqrt{\frac{a}{c}}$
 $M_1 = 1.112 - 0.09923 \left(\frac{a}{c} \right) + 0.02954 \left(\frac{a}{c} \right)^2$
 $M_2 = 1.138 - 1.134 \left(\frac{a}{c} \right) + 0.3073 \left(\frac{a}{c} \right)^2$
 $M_3 = -0.9502 + 0.8832 \left(\frac{a}{c} \right) - 0.2259 \left(\frac{a}{c} \right)^2$

$$F(B) = \left[M_1 + M_2 \left(\frac{a}{t} \right)^2 + M_3 \left(\frac{a}{t} \right)^4 \right] \sqrt{\frac{a}{c}}$$

$$M_1 = 1.340 - 0.2872 \left(\frac{a}{c} \right) + 0.06611 \left(\frac{a}{c} \right)^2$$

$$M_2 = 1.882 - 1.7569 \left(\frac{a}{c} \right) + 0.4423 \left(\frac{a}{c} \right)^2$$

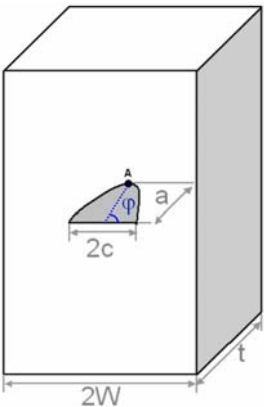
$$M_3 = -0.1493 + 0.01208 \left(\frac{a}{c} \right) - 0.02215 \left(\frac{a}{c} \right)^2$$


Figure III-33 : Formules semi-analytiques de Newman (a) et Wang (b) pour calculer le facteur d'intensité des contraintes dans le cas de fissures semi-elliptiques planes [Newman, 1981] [Wang, 1997].

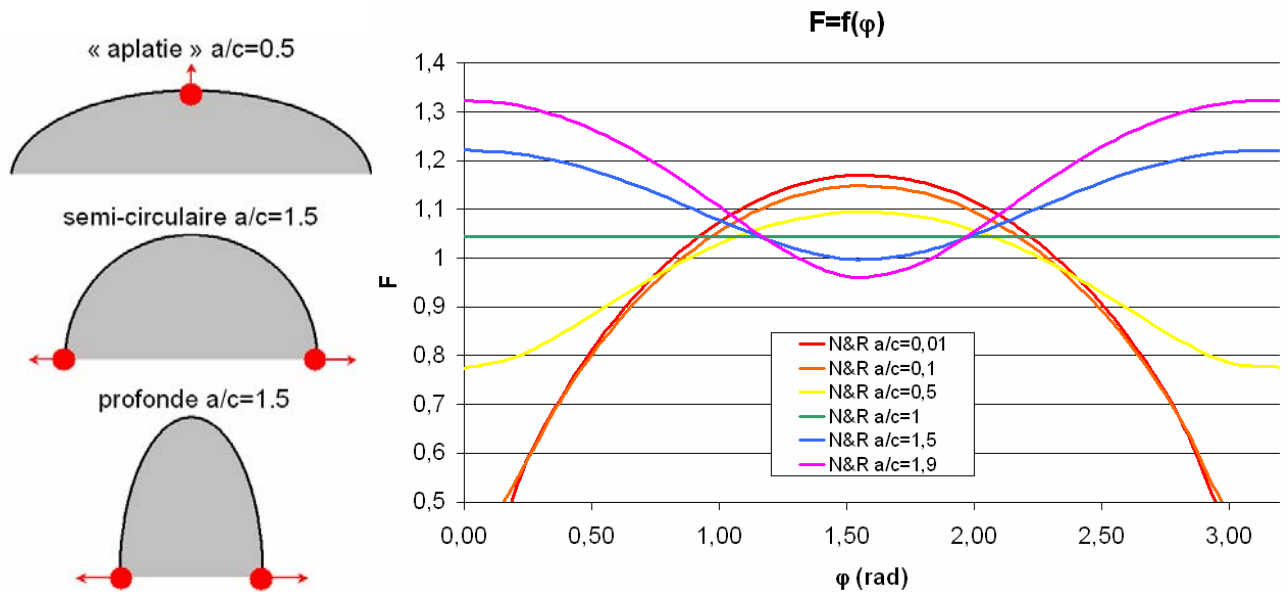


Figure III-34 : Evolution du facteur d'intensité des contraintes normalisé le long du front de fissure pour différentes formes de fissure, $a/t=0.1$ et $c/W=0.2$ calculé avec la formule de Newman et Raju (N&R) [Newman, 1981].

4 Discussion

Différents résultats ont été mis en évidence. Deux types de morphologies de fissures de CSC ont été observées suivant la localisation de l'endommagement électrochimique (sur une seule face de l'éprouvette par une petite fenêtre ou sur les quatre faces de l'éprouvette) : des fissures semi-elliptiques isolées et la coalescence des défauts isolés sur toute la largeur de l'éprouvette. La vitesse de propagation est plus élevée dans le cas d'éprouvettes entaillées par rapport aux éprouvettes lisses. Nous allons discuter de l'action conjointe des paramètres mécaniques et électrochimiques dans la propagation en introduisant la notion de facteur d'intensité des contraintes (K) et en mesurant l'évolution du potentiel électrochimique.

4.1 Calcul du facteur d'intensité des contraintes K

Pour expliquer la morphologie des fissures de CSC et notamment la coalescence des défauts de corrosion intergranulaire sollicités mécaniquement et les vitesses de propagation des fissures de CSC plus élevées lorsque l'endommagement est localisé sur une seule face, nous avons calculé le facteur d'intensité des contraintes dans le cas d'un défaut semi-elliptique **isolé** et dans le cas d'une **entaille**, mais également en tenant compte des interactions entre les défauts dans le cas de défauts semi-elliptiques **coplanaires** et dans le cas de défauts semi-elliptiques **superposés**.

Dans le cas des défauts semi-elliptiques **isolés**, le facteur d'intensité des contraintes associé a été calculé sur la base d'une fissure plane semi-elliptique de surface dans une plaque plane. Le demi grand-axe (orienté dans le sens long) est noté a et l'ouverture de la fissure en surface $2c$. Les défauts rencontrés correspondent à des rapports a/c compris entre 1 et 3 (demi-ellipse allongée dans le sens de propagation). Peu d'expressions analytiques existent pour cette configuration [Newman, 1981] [Wang, 1997] (Figure III-33). La plupart ne sont valables que pour $a/c < 1$. Des extensions existent pour $1 < a/c < 2$. La manière conventionnelle d'exprimer le facteur d'intensité des contraintes est la suivante :

$$K = \sigma \sqrt{\frac{\pi a}{Q}} F \quad (\text{Eq. 12})$$

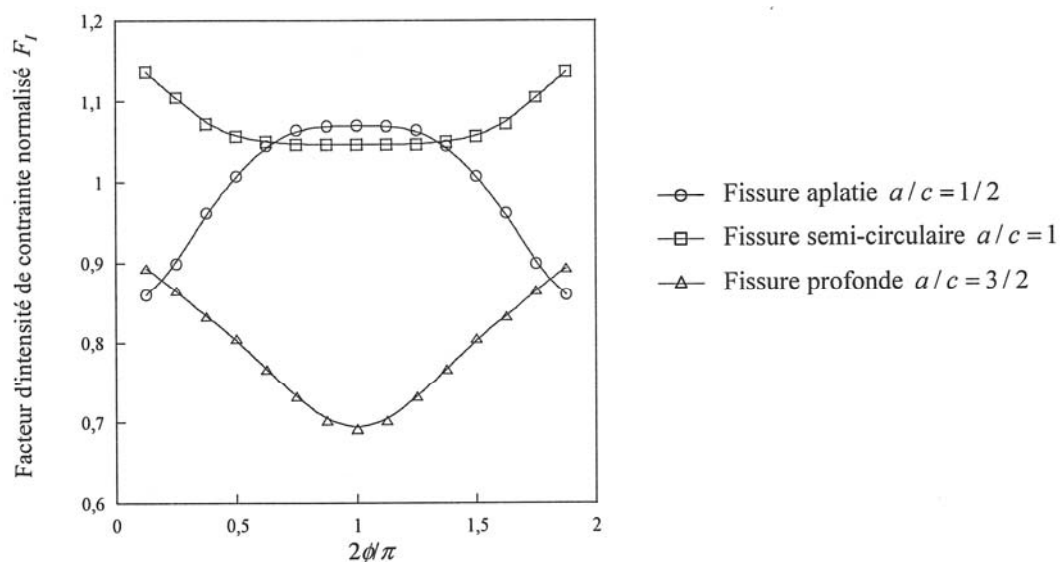


Figure III-35 : Evolution du facteur d'intensité des contraintes normalisé le long du front de fissure en fonction de la forme de la fissure [Lamazouade-Tarek, 2007].

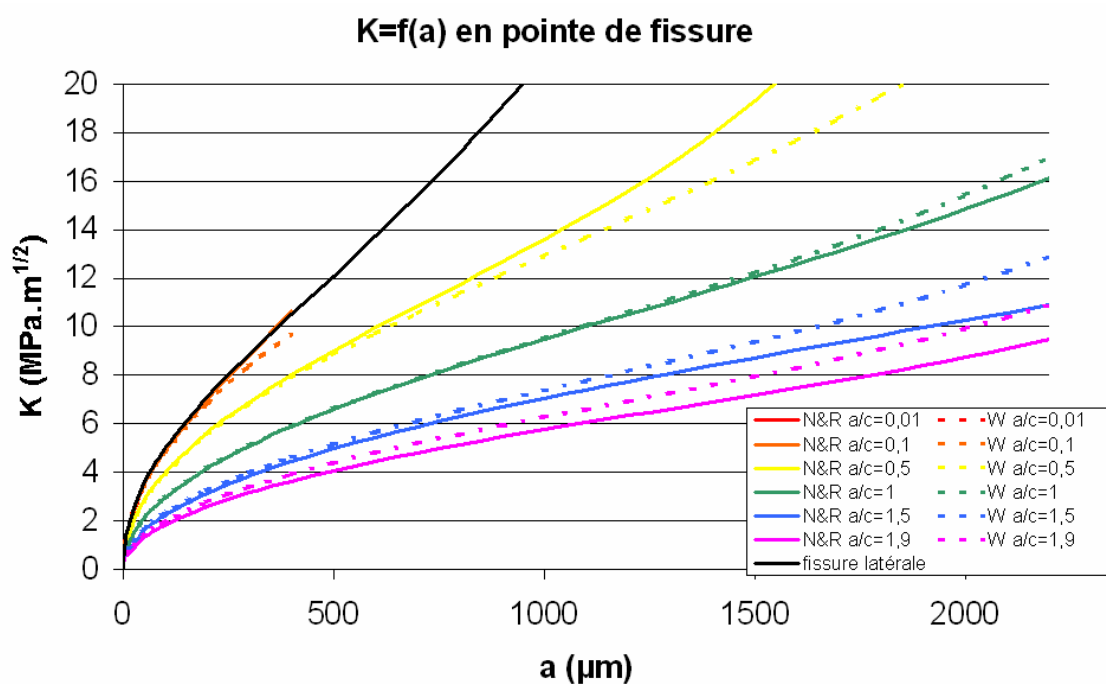


Figure III-36 : Valeurs du facteur d'intensité de contraintes en pointe de fissure pour une fissure plane semi-elliptique de surface dans une plaque plane d'épaisseur 4 mm, avec une contrainte de 250 MPa pour différents facteurs de forme calculées avec la formule de Newman et Raju (N&R) et Wang (W) [Newman, 1981] [Wang, 1997].

$$\begin{aligned}
Q\left(\frac{a}{c} \leq 1\right) &= 1 + 1.464 \left(\frac{a}{c}\right)^{1.65} \\
Q\left(\frac{a}{c} > 1\right) &= \left[1 + 1.464 \left(\frac{c}{a}\right)^{1.65}\right] \left(\frac{a}{c}\right)^2
\end{aligned} \tag{Eq. 13}$$

avec σ la contrainte appliquée à l'infini, a la profondeur de la fissure, Q le facteur de forme, donné par la racine de l'intégrale elliptique complète du second ordre et F le facteur d'intensité de contraintes normalisé. Dans la suite, nous présentons les expressions analytiques de Newman et Raju, puis celle de Wang [Newman, 1981] [Wang, 1997]. Le modèle de Newman et Raju permet de déterminer la répartition du facteur d'intensité des contraintes le long du front de fissure. Les valeurs du facteur d'intensité de contraintes normalisé F sont présentées sur la figure III-34 pour différentes formes de défaut.

Le facteur d'intensité des contraintes est maximum en fond de fissure lorsque la fissure est aplatie et en surface lorsque la fissure est profonde. Pour les fissures semi-circulaires, ce modèle ne permet pas de conclure. Une approche tridimensionnelle a été proposée par Lamazouade [Lamazouade-Tarek, 2007] sur trois formes de fissures : aplatie ($a/c = 1/2$), semi-circulaire ($a/c=1$) et profonde ($a/c=3/2$). La figure III-35 présente les résultats. **Le facteur d'intensité de contraintes est maximum en profondeur lorsque la fissure est aplatie, en surface lorsque la fissure est semi-circulaire ou profonde.** Un défaut large en surface favorise la propagation en profondeur alors qu'un défaut profond favorise la coalescence. Ceci peut expliquer en partie pourquoi les défauts semi-elliptiques profonds isolés (Chapitre II) coalescent et donne une première tendance pour expliquer pourquoi les entailles (défaut large) propagent plus vite que les défauts isolés.

Pour expliquer les différences dans les vitesses de propagation à partir d'une entaille et à partir de défauts semi-elliptique isolés, le facteur d'intensité des contraintes associé à une **entaille** a également été calculé. Lorsqu'il s'agit de fissures planes, le facteur d'intensité des contraintes associé est calculé sur la base d'une fissure latérale dans une éprouvette de largeur W et d'épaisseur B avec la formule empirique déterminé par Gross et Brown qui donne une précision de 0.5% pour $a/W < 0.6$ ($a < 2400$ mm) [Tada, 1973] :

$$K_I = \left[1.12 - 0.231 \left(\frac{a}{w}\right) + 10.55 \left(\frac{a}{w}\right)^2 - 21.72 \left(\frac{a}{w}\right)^3 + 30.39 \left(\frac{a}{w}\right)^4 \right] \sigma \sqrt{\pi a} \tag{Eq. 14}$$

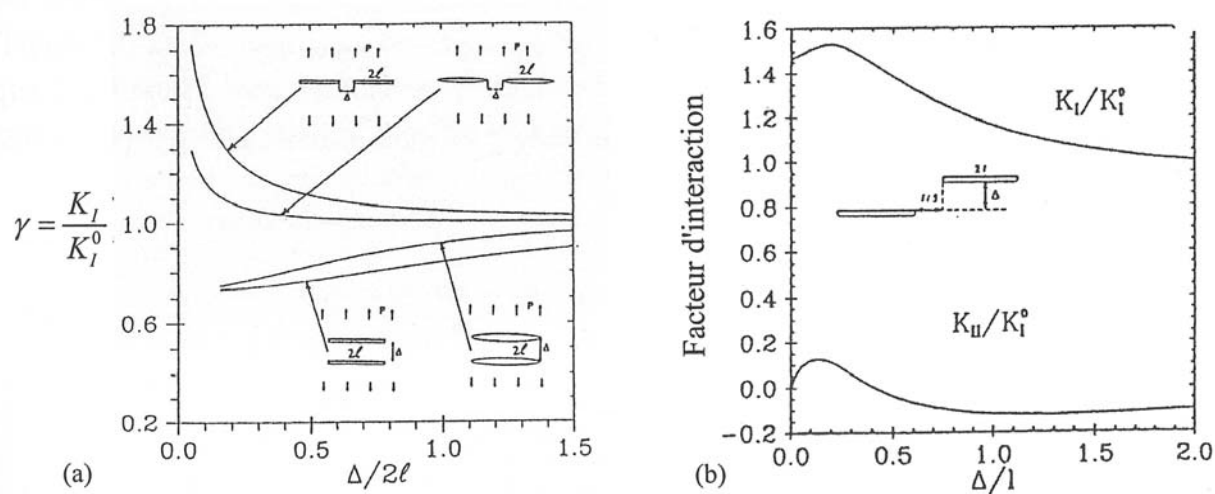


Figure III-37 : Mise en évidence de l'apparition a) d'un effet d'amplification en configuration coplanaire et d'un effet d'écran en configuration superposée ; b) d'un mode mixte en configuration non coplanaire. Le facteur d'interaction est défini par $\gamma = K/K^0$, avec K le facteur d'intensité de contraintes de la fissure en interaction et K^0 le facteur d'intensité de contraintes de la même fissure isolée [Kachanov, 1993].

Les valeurs du facteur d'intensité de contraintes en fonction de la forme des défauts sont présentées sur le graphe (Figure III-36) pour une épaisseur d'éprouvette de 4 mm et une contrainte de traction de 250 MPa. Plus les fissures sont profondes, plus le facteur d'intensité des contraintes en pointe de la fissure est faible. D'après ces résultats, il apparaît que le facteur d'intensité des contraintes associé à une fissure s'étendant sur toute la largeur de l'éprouvette est bien supérieur à celle d'un défaut semi-elliptique isolé.

Le cas des fissures isolées ne rend cependant pas compte de la situation réelle de **fissuration multiple**. La présence des fissures voisines modifie les champs de contrainte et de déformation singuliers en pointe de fissure. Ces interactions peuvent être traduites par des variations des facteurs d'intensité de contraintes par rapport à ceux obtenus pour une fissure isolée. Ces effets d'interaction varient suivant la position relative des fissures, leur forme et leur taille. Ils peuvent soit amplifier soit diminuer l'intensité des contraintes en pointe des fissures. **Des fissures coplanaires (Figure III-37) conduisent à une augmentation des facteurs d'intensité de contraintes des pointes en interaction. L'interaction est alors amplificatrice et favorise la coalescence. Des fissures superposées entraînent la diminution du facteur d'intensité de contraintes en pointe des fissures en interactions, les fissures s'écrantent** [Lamazouade-Tarek, 2007].

Ces interactions permettent d'expliquer la différence de morphologie des fissures de CSC entre les essais où les quatre faces sont immergées et les essais où l'endommagement est localisé sur une seule face. En effet, le fait de localiser l'endommagement par une petite fenêtre conduit à augmenter la configuration de fissures coplanaires ce qui favorise la coalescence de fissures isolées et forme une fissure de CSC sur toute la largeur. Par contre, lorsque les quatre faces sont immergées, de nombreuses fissures sont superposées. Les interactions induites par cette configuration provoquent une relaxation du champ de contrainte et donc une diminution du facteur d'intensité de contraintes. Les défauts isolés s'écrantent et n'induisent ni coalescence, ni propagation. Ces effets d'interactions peuvent peut-être également expliquer les observations de Frankel et al. qui constatent en suivant l'évolution des fissures en radiographie microfocale de rayon X que ce n'est pas forcément la fissure la plus longue qui se propage et mène à la rupture [Liu, 2007].

En résumé, les défauts profonds ont un facteur d'intensité des contraintes maximal en surface, ce qui favorise leur coalescence pour former un défaut s'étendant sur toute la largeur de l'éprouvette. Le facteur d'intensité des contraintes associé aux entailles est plus élevé que celui associé aux défauts semi-elliptiques isolés, ce qui permet d'expliquer en partie les différences de vitesses de CSC observées entre les éprouvettes lisses pré-corrodées et les éprouvettes entaillées. La localisation de l'endommagement électrochimique par une petite fenêtre augmente la configuration coplanaire des défauts, ce qui favorise la coalescence et amplifie la propagation des fissures.

Nous venons d'expliquer la coalescence des défauts de corrosion intergranulaire observée lorsque l'endommagement électrochimique est localisé sur une seule face avec une fenêtre et la différence de vitesse de propagation entre un défaut isolé et une entaille en termes de facteur d'intensité de contraintes mais il ne faut pas oublier les paramètres électrochimiques qui interviennent fortement dans le processus de CSC des alliages 2xxx. Concernant la double cinétique mise en évidence par les essais instrumentés par suivi électrique, une explication d'un point de vue électrochimique est nécessaire.

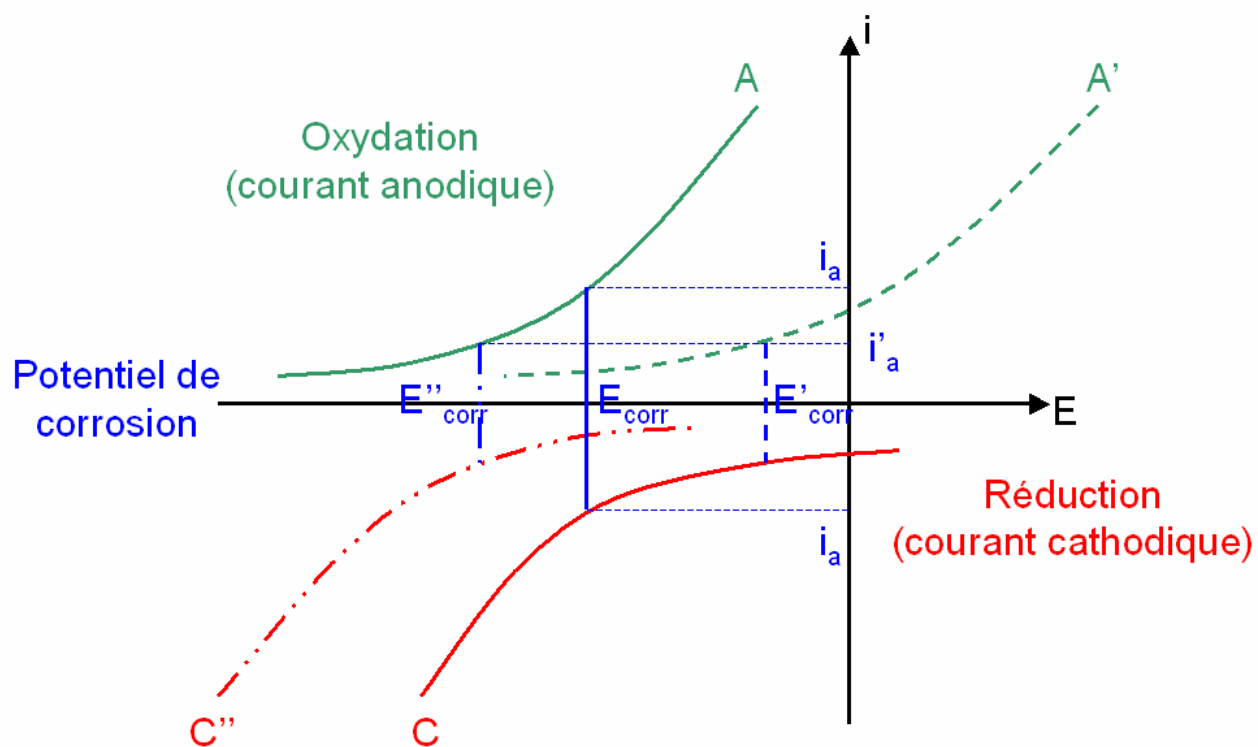


Figure III-38 : Réactions cathodiques et anodiques : si la réaction est sous contrôle cathodique, A reste A, C devient C'' , $E''_{corr} < E_{corr}$; si la réaction est sous contrôle anodique, A devient A' , C reste C, $E'_{corr} > E_{corr}$.

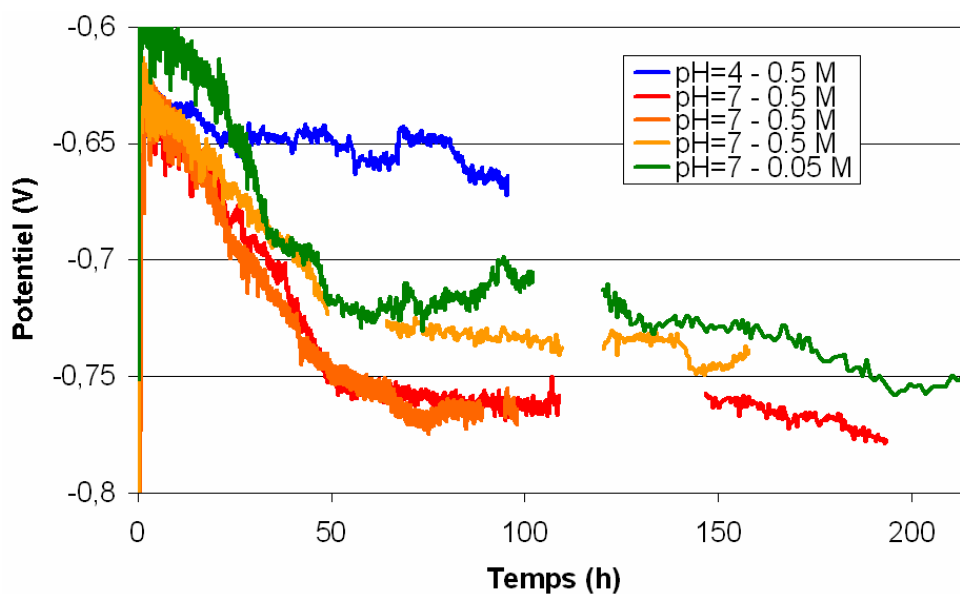


Figure III-39 : Evolution du potentiel au cours du temps.

4.2 Ralentissement de la CSC

Deux régimes de propagation différents ont été mis en évidence (Figure III-30) : une propagation d'abord très rapide : $60 \mu\text{m/h}$ en moyenne puis une propagation plus lente : $10 \mu\text{m/h}$. Plusieurs hypothèses pour expliquer le ralentissement de la corrosion intergranulaire statique (en l'absence de contrainte) ont été évoquées dans le chapitre II et notamment la désoxygénation.

Considérons la situation dans les premiers instants de l'exposition : la vitesse de corrosion est relativement élevée. Le système est représenté par une courbe anodique (courbe A) et une courbe cathodique (courbe C) relativement éloignées l'une de l'autre, à l'origine d'un courant de dissolution i_a important. La chute du courant de dissolution ($i_a' < i_a$) résulte du rapprochement des branches anodiques et cathodiques (Figure III-38) . Deux cas peuvent se présenter :

- la branche cathodique se déplace vers les potentiels négatifs (C devient C'), par exemple par épuisement de l'oxygène en fond de défaut. Dans ce cas, le point de fonctionnement du système est décalé vers un potentiel plus bas (E_{corr} devient E_{corr}'). Le système est **sous contrôle cathodique**, c'est cette réaction qui impose la cinétique d'ensemble.
- la branche anodique est décalée vers la droite, par exemple suite à une passivation en fond de défaut. Par un raisonnement analogue, on voit que le système, ici **sous contrôle anodique** va se décaler vers des potentiels plus élevés (E_{corr} devient E_{corr}').

Pour déterminer l'origine de la chute de la cinétique dans les premières heures d'immersion, nous avons mesuré l'évolution du potentiel au cours du temps (Figure III-39). Le suivi du potentiel en cours d'essai montre une chute rapide de celui-ci dès les premiers instants de la propagation. Au début de l'essai, il vaut en moyenne -620 mV , puis il se stabilise vers -750 mV . On se trouve donc dans le premier cas. Comme la corrosion intergranulaire, **la CSC intergranulaire est sous contrôle cathodique**. C'est l'oxygénation du fond de fissure qui contrôle la vitesse de propagation. Cette hypothèse a été confirmée par un essai de traction lente instrumenté par suivi électrique au cours duquel le milieu a été désoxygéné par bullage d'argon en cours d'essai. Le suivi électrique mesurant la propagation en continu a permis de mesurer les changements de vitesse en réponse à ce changement d'aération. La désoxygénation induit un

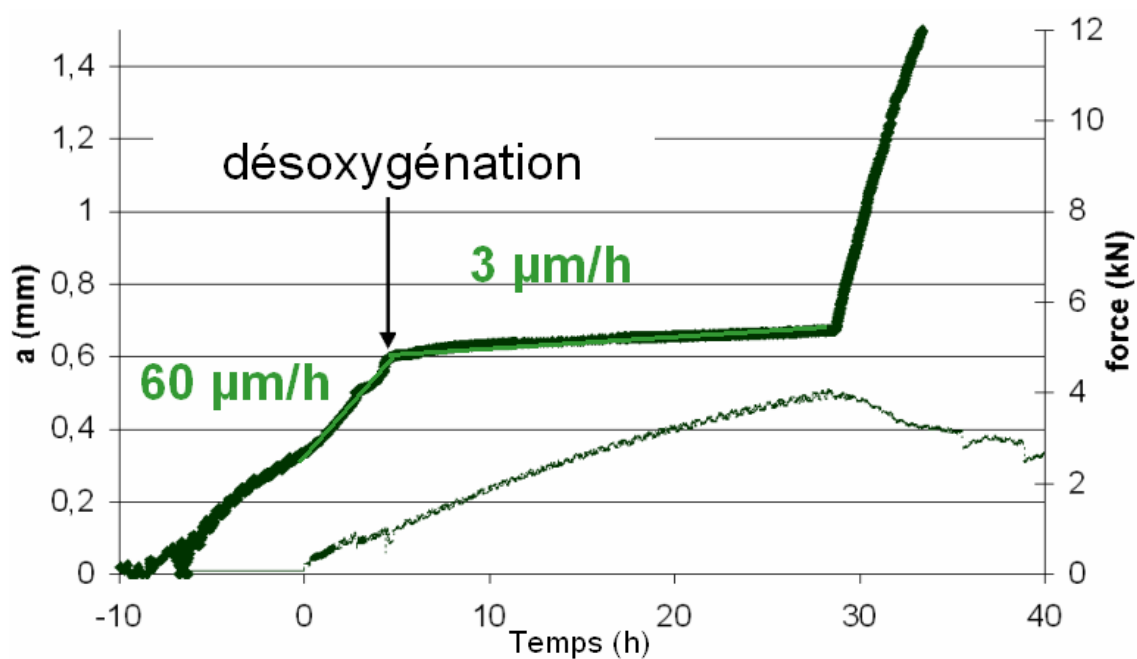


Figure III-40 : Désoxygénation en cours d'essais de traction lente.

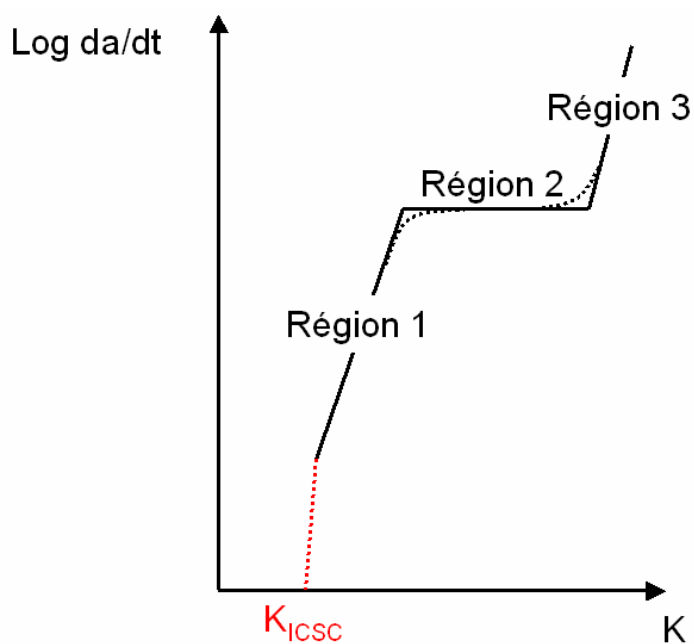


Figure III-41 : Représentation schématique des effet du facteur d'intensité des contraintes K sur la vitesse de fissuration [Speidel, 1975].

changement de vitesse très net (Figure III-40) mais elle n'induit pas un arrêt définitif de la propagation, seulement un ralentissement de cette dernière, comme dans l'essai de CSC sans désoxygénation. Ceci nous amène à penser à un changement de la réaction cathodique : **la réduction de l'oxygène est remplacée par la réduction de l'hydrogène en fond de fissure.**

4.3 Courbes $da/dt=f(K)$

Le facteur d'intensité des contraintes a été identifié comme la variable mécanique locale pertinente pour le mécanisme de CSC du 2024-T351. Une mesure quantitative de la résistance à la CSC des alliages après la phase d'amorçage est donnée par les courbes de vitesse de fissuration da/dt en fonction du facteur d'intensité des contraintes K . Cette courbe présente généralement trois régions (Figure III-41). Dans la région I, pour les faibles K , la vitesse est fortement dépendante du facteur d'intensité des contraintes. Elle peut s'exprimer par une exponentielle de la forme $da/dt=\exp(AK)$. Dans la région intermédiaire, la courbe forme un plateau : la vitesse est indépendante du facteur d'intensité des contraintes. Et enfin, pour des facteurs d'intensité des contraintes élevés, la vitesse est à nouveau dépendante de K . Cette dernière région n'est en général pas présente pour les alliages commerciaux. Le début de la région I définit le seuil de fissuration $K_{I\text{CSC}}$ en dessous duquel aucune fissure ne se propage. La détermination de ce seuil étant très longue et son existence même étant discutée, il est plus raisonnable de considérer que cette valeur correspond à une vitesse de propagation très faible $<10^{-11}$ m/s.

Les courbes da/dt obtenues au laboratoire sont reportées sur la figure III-42. Dans cette section, nous avons voulu présenter les résultats expérimentaux sous la forme classique d'une avancée de fissure par heure : da/dt en fonction de K . Pour ce faire, en l'absence de suivi in situ de la propagation, nous supposons la vitesse de propagation constante au cours de l'essai. Le facteur d'intensité des contraintes est calculé pour chaque défaut observé sur le faciès. La vitesse de propagation supposée constante est ensuite reportée en fonction du facteur d'intensité des contraintes maximal de chaque essai (carrés sur la figure III-42). Dans le cas des essais instrumentés avec le suivi électrique, la vitesse est calculée toutes les 10 heures et reportée en

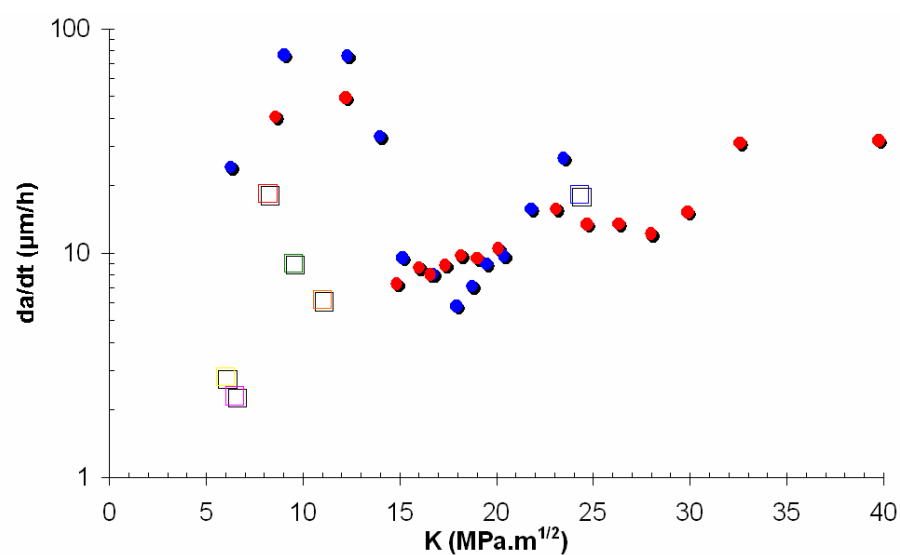


Figure III-42 : Courbes da/dt en fonction de K : les carrés correspondent aux vitesses, supposées constantes au cours de l'essai, reportées en fonction du facteur d'intensité des contraintes maximal de chaque essai ; les ronds correspondent aux essais instrumentés avec le suivi électrique : la vitesse est calculée toutes les 10 heures et reportée en fonction du facteur d'intensité des contraintes maximal sur cette période.

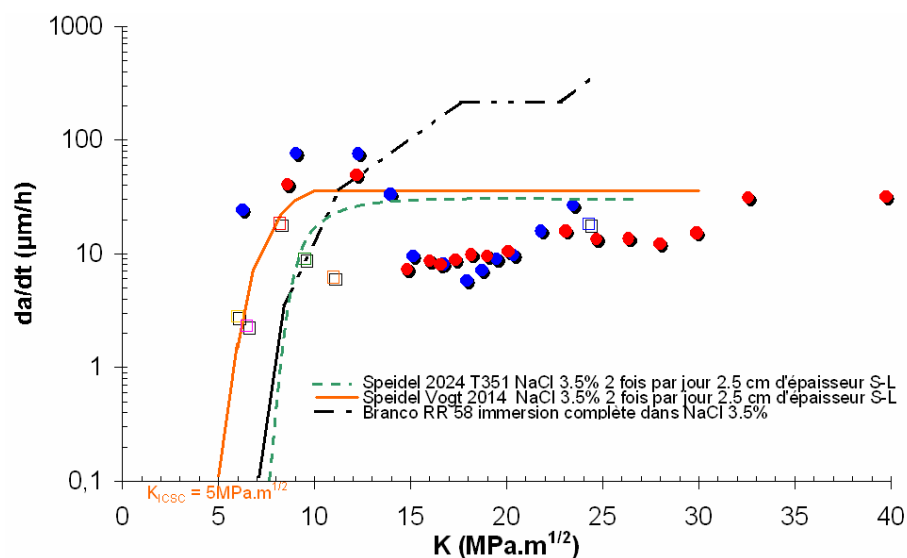


Figure III-43 : Comparaison avec les courbes da/dt en fonction de K de la littérature [Speidel, 1975] [Branco, 1977].

fonction du facteur d'intensité maximal sur cette période (cercles sur la figure III-41). Nos résultats expérimentaux sont en bon adéquation avec les résultats publiés dans la littérature (Figure III-43) [Speidel, 1975] [Branco, 1977].

4.4 Mécanisme mis en jeu

Pour déterminer le mécanisme mis en jeu dans la CSC de l'alliage 2024-T351, nous avons repris les principaux résultats de la bibliographie au vu de nos résultats.

4.4.1 Fragilisation assistée par l'hydrogène

4.4.1.1 Détails fractographiques

Du point de vue des mécanismes, un effet hydrogène est écarté car aucune zone intergranulaire fragile n'a pu être mise en évidence dans le prolongement du sillon de dissolution par des essais de pré-corrosion en l'absence de contrainte appliquée, suivi d'une traction rapide.

4.4.1.2 Essais de désorption

Trois essais ont été comparés dans NaCl 0.05 M à pH=7 : un essai de traction lente, un essai où l'immersion et la traction sont découplées et un essai où l'immersion et la traction sont toujours découplées mais avec un traitement de désorption d'1 h à 460°C entre les deux. La durée de l'immersion est égale à la durée de l'essai de traction lente. De même des essais découplés d'immersion pendant 7 h dans NaCl 0.5 M avec et sans désorption avant la traction ont été comparés. La désorption ne conduit pas à une amélioration notable de l'allongement à rupture par rapport à un matériau ayant subi le même traitement thermique sans immersion préalable. Ce résultat diffère de ceux de Pantelakis et al. [Pantelakis, 2000] qui ont constaté que l'alliage retrouve les valeurs initiales de R_m et $R_p^{0.2}$ mais pas de l'allongement après avoir abrasé la zone corrodée (350 μm). Abraser 350 μm sur chaque face de l'éprouvette en contact avec la solution permet d'enlever la partie endommagée mais peut-être pas la fissure la plus longue. Or, dans les alliages d'aluminium, la rupture se fait à 45° par rapport à l'axe de sollicitation avec localisation sur les défauts de la structure : intermétalliques ou défauts de corrosion. L'allongement est à mettre en relation avec le défaut le plus long alors que la R_m et la $R_p^{0.2}$ peuvent être reliées à la perte de section due à l'endommagement par le milieu extérieur. En revanche, après un traitement à une température suffisante pour désorber tout l'hydrogène, Pantelakis et al. constatent que l'alliage retrouve toutes ses propriétés. Ces résultats mettent en évidence un effet

fragilisant de l'hydrogène, réversible par un traitement permettant la désorption de tous les sites contenant de l'hydrogène.

Plusieurs raisons peuvent expliquer les différences entre les résultats de notre étude et ceux de Pantelakis.

- Dans notre cas, la solution corrosive est nettement moins agressive : NaCl 0.5 M pH=7 contre la solution des tests EXCO (ASTM G34090 avec NaCl, KNO₃ et HNO₃). La production d'hydrogène est moins favorisée. Pour déterminer si l'hydrogène a le temps de diffuser en avant du sillon de dissolution, l'avancée du front de diffusion de l'hydrogène a été comparé avec l'avancée du front de dissolution. La distance caractéristique de diffusion : $\lambda = \sqrt{Dt}$ a été utilisée avec λ la longueur de diffusion, D le coefficient de diffusion qui suit une loi d'Arrhenius et t le temps. Dans ce calcul, plusieurs difficultés méritent d'être soulignées. L'hydrogène est produit en fond de fissure et diffuse dans le matériau sain, créant une zone affectée par l'hydrogène. Au fur et à mesure de l'expérience, la frontière entre les deux zones se déplace : la zone affectée par l'hydrogène se corrode et une partie saine est à nouveau affectée. De plus, les valeurs de diffusivité de l'hydrogène dans l'aluminium s'étendent sur 5 ordres de grandeur. Dans ce calcul, les deux valeurs extrêmes sont considérées : 10⁻¹⁴ m²/s et 10⁻⁹ m²/s. En 1 h, le front d'hydrogène peut parcourir entre 6 et 2000 µm. Etant donné la cinétique élevée de dissolution anodique (30 µm/h), la dissolution peut tout à fait masquer un effet hydrogène.
- Il est possible que le traitement thermique utilisé (1 h à 460°C) ne permette pas de désorber tout l'hydrogène. Les différents sites microstructuraux de piégeage de l'hydrogène dans le 2024 identifiés par Charitidou et al. ont des températures de désorption allant de 100°C à 540°C. Le traitement à 460°C ne permettrait donc pas de désorber l'hydrogène présent dans le dernier site de piégeage identifié comme étant les précipités Al₂Cu ou Al₂CuMg [Charitidou, 1999].

4.4.1.3 Essais de chargement cathodique

Enfin, un troisième argument contre le mécanisme de fragilisation assistée par l'hydrogène concerne l'impossibilité à laquelle nous avons été confrontés de fragiliser le matériau par chargement cathodique. Pour aller plus loin dans l'étude d'un possible effet hydrogène, des

chargements cathodiques ont été réalisés au laboratoire. Le milieu choisi est un milieu acide borique/acide sulfurique à pH=2 pour déstabiliser la couche d'oxyde. Dans ce milieu, en immersion oxygénée pendant 20 h, de nombreuses piqûres apparaissent et tous les joints de grains sont gravés de façon discontinue. Une immersion en milieu désoxygéné pendant 20 h conduit à de la piqûration mais pas à un gravage des joints de grains. Lorsqu'un chargement cathodique est appliqué en milieu désoxygéné pendant 4 h à -3 mA/cm^2 , des piqûres et un gravage continu des joints de grains sont observés. Pendant 4 h à -1.5 mA/cm^2 , seules des piqûres ont été observé et la traction ne conduit pas à l'ouverture des joints de grains. Ces essais n'ont pas conduit à une fragilisation des joints de grains. Les intermétalliques semblent perturber le chargement cathodique. Il se pourrait que toute l'intensité appliquée serve à la piqûration et ne serve pas à fragiliser le matériau.

Tous ces arguments réfutent un mécanisme de fragilisation assistée par l'hydrogène. Qu'en est-il des mécanismes basés sur les effets de la dissolution anodique ?

4.4.2 Dissolution anodique

Les similitudes entre la corrosion intergranulaire présentée dans le chapitre II et la CSC présentée dans ce chapitre sont nombreuses. Le mécanisme retenu ici est un mécanisme de **dissolution anodique assistée par la contrainte**. L'effet de la contrainte et/ou de la déformation plastique est d'ouvrir la fissure, de permettre la diffusion des produits de corrosion hors de la pointe de la fissure et de permettre une corrosion plus rapide de la pointe de la fissure par concentration de contraintes.

La notion de défaut critique est pertinente lorsque l'on a un changement de mécanisme. En revanche, lorsque l'on parle de corrosion intergranulaire assistée par la contrainte et/ou la déformation, il y a continuité des mécanismes, la déformation ayant pour rôle d'amplifier et/ou de prolonger l'action de la corrosion intergranulaire (par exemple en favorisant le renouvellement de la solution). On a bien ajout d'un facteur aggravant mais sans changer de mécanismes. Dans notre cas, la notion de défaut critique n'est pas pertinente. Le passage corrosion intergranulaire/CSC est continu.

CONCLUSION

En résumé, la CSC de l'alliage 2024-T351 dans NaCl 0.5 M à pH=7, à potentiel libre sous aération naturelle est de **nature intergranulaire**. Les fissures de CSC sont de forme **semi-elliptique** et peuvent **coalescer sur toute la largeur** de l'éprouvette lorsque l'endommagement électrochimique est localisé sur une seule face. Cette coalescence peut s'expliquer par la distribution du facteur d'intensité des contraintes le long du pourtour d'un défaut semi-elliptique. En effet, les défauts profonds ont tendance à s'étendre en largeur et à coalescer pour former un front rectiligne. De plus, la localisation de la corrosion sur une fenêtre favorise les configurations où les fissures sont coplanaires, ce qui favorise aussi la coalescence.

Deux régimes de propagation ont pu être mis en évidence un régime rapide de **60 $\mu\text{m/h}$** et un régime plus lent de **6 $\mu\text{m/h}$** . La transition est corrélée avec une désoxygénation en fond de fissure et un changement de réaction cathodique au profit de la réduction de l'hydrogène. Un effet **synergique** corrosion/déformation plastique a été mis en évidence. **Dans le régime rapide** en milieu oxygéné, les fissures de CSC atteignent des profondeurs plus élevées qu'en l'absence de contrainte appliquée. Deux paramètres peuvent expliquer cet effet de la contrainte et/ou de la déformation plastique : un paramètre mécanique lié à l'augmentation du facteur d'intensité de contraintes en pointe de la fissure et un paramètre électrochimique lié à l'ouverture de la fissure, à la diffusion des produits de corrosion et à l'aération du fond de fissure. **Dans le régime lent**, la fissuration reste intergranulaire fine, contrairement au cas statique où on observe l'épaississement et la formation de piqûres. La vitesse est **1 à 2 ordres de grandeurs plus élevée**. L'effet de la contrainte est de permettre une dissolution anodique plus rapide de la pointe de la fissure.

Comme la corrosion intergranulaire, la CSC intergranulaire résulte d'une corrosion localisée. Le mécanisme retenu est un mécanisme de **dissolution anodique assistée par la contrainte**.

CHAPITRE IV

FATIGUE CORROSION (FC)

INTRODUCTION	174
1 Phénoménologie et mécanismes de fatigue corrosion	175
1.1 Amorçage en fatigue corrosion	179
1.1.1 Essais d'endurance sur des pièces non fissurées	179
1.1.2 Mécanismes d'amorçage	181
1.2 Transition entre les piqûres et les fissures courtes	187
1.3 Propagation des fissures en fatigue corrosion	191
1.3.1 Essais de fissuration	191
1.3.2 Mécanismes de propagation	199
1.3.3 Les modèles de propagation	215
2 Techniques expérimentales	219
2.1 Essais sur éprouvettes carrées lisses et entaillées	219
2.1.1 Description de l'éprouvette et conditions d'essais	219
2.1.2 Présentation des différents essais	223
2.1.3 Méthode de dépouillement des résultats	223
2.2 Essais sur éprouvettes de mécanique de la rupture (CT)	227
2.2.1 Géométrie de l'éprouvette CT	227
2.2.2 Pré-fissuration	229
2.2.3 Cellule de corrosion	229
2.2.4 Conditions de chargement des essais de fissuration	229
2.2.5 Moyens d'évaluation de la longueur de la fissure	231
2.2.6 Méthode de dépouillement des résultats	233
3 Résultats : endommagement en FC	235
3.1 Phénoménologie de la FC du 2024 T351	235
3.2 Fatigue corrosion intergranulaire	235
3.2.1 Forme de l'endommagement intergranulaire en FC	237
3.2.2 Profondeurs et vitesses de propagation intergranulaire	239
3.2.3 Mécanisme de FC intergranulaire	243
3.3 Fatigue corrosion transgranulaire	243
3.3.1 Forme de l'endommagement transgranulaire en FC	245
3.3.2 Profondeurs et vitesses de propagation transgranulaire	247
3.3.3 Mécanisme de FC transgranulaire	253
3.4 Transition entre la FC intergranulaire et la FC transgranulaire	255
3.5 Unification des vitesses de propagation transgranulaire en fonction de l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes	261
3.6 Transition transgranulaire/intergranulaire pour les fissures longues à basse fréquence	
3.6.1 Morphologie des fissures longues	265
3.6.2 Vitesse de propagation des fissures longues	267
3.6.3 Mécanismes de FC des fissures longues	271
CONCLUSION	277

INTRODUCTION

Après la présentation du matériau dans le chapitre I, l'étude du couple matériau-milieu dans le chapitre II et l'étude de la CSC dans le chapitre III, ce chapitre constitue la dernière étape de la démarche suivie pour étudier l'effet d'un milieu corrosif sur la tenue mécanique en fatigue de l'alliage 2024-T351, depuis la corrosion de surface jusqu'à la fatigue corrosion. **L'objet de ce chapitre est d'identifier et de quantifier les différentes étapes de l'évolution d'un défaut de corrosion localisée vers une fissure de fatigue corrosion (FC).**

Pour simuler toute la gamme d'endommagement représentative de l'évolution du défaut de corrosion localisée au cours de sa vie, nous avons effectué des essais de fatigue à partir de différents types d'amorces de fissures. Nous avons utilisé des éprouvettes lisses pré-corrodées, des éprouvettes micro-entaillées et des éprouvettes de mécanique de la rupture (Figure IV-1).

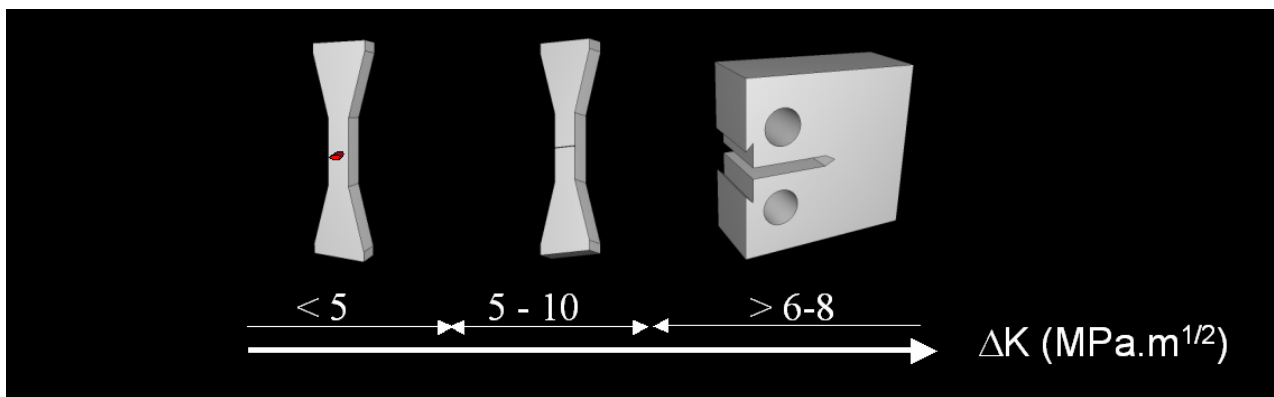


Figure IV-1 : Eprouvettes présentant les trois types d'amorces utilisées pour les essais de FC : lisses pré-corrodées, micro-entaillées et compactes de traction.

La problématique de ce chapitre est centrée autour de trois points :

- 1) Identifier les phénomènes de fatigue corrosion intervenant sur l'alliage 2024-T351 ;
- 2) Déterminer les vitesses de propagation correspondant à ces phénomènes et mettre en évidence les effets synergiques entre le milieu corrosif et la sollicitation mécanique cyclique ;
- 3) Discuter les mécanismes mis en jeu.

Dans ce quatrième chapitre, les **principaux résultats bibliographiques concernant la fatigue corrosion (FC) et les mécanismes les plus communément associés** sont présentés. A chaque étape de l'endommagement (amorçage et propagation), l'état de l'art en fatigue est tout d'abord présenté à l'échelle **macroscopique** en précisant l'effet du milieu sur les différentes courbes obtenues dans la littérature, puis les mécanismes à l'échelle **microscopique** sont décrits dans le cas de la fatigue pure puis de la fatigue corrosion. La phase d'amorçage est décrite en faisant le lien avec les études bibliographiques présentées dans les chapitres précédents. La transition entre les piqûres et les fissures courtes de fatigue est décrite au travers des différents modèles proposés dans la littérature. La propagation est ensuite détaillée. Les courbes da/dN en fonction de ΔK sont étudiées en fatigue à l'air puis l'effet du milieu corrosif sur ces courbes est mis en évidence. Le rôle du film d'oxyde en fatigue dans les alliages d'aluminium est précisé en comparant les courbes de fissuration dans différents milieux (ultravide, O_2 sec, air humide). Nous décrivons ensuite les mécanismes physiques élémentaires de fatigue puis les mécanismes de FC : dissolution anodique, « fragilisation » assistée par l'hydrogène et formation d'un film d'oxyde.

Les **différentes techniques expérimentales** utilisées sont ensuite décrites : essais de fatigue à l'air et essais de FC en milieu corrosif sur des éprouvettes lisses pré-corrodées, sur des éprouvettes entaillées et sur des éprouvettes compactes de traction.

Enfin, les **résultats** obtenus sur le 2024-T351 sont présentés. Nous avons identifié les phénomènes de fatigue corrosion intervenant sur le 2024-T351 : nature, forme et profondeur des fissures. Nous présentons chaque étape de l'endommagement. Nous avons déterminé les vitesses de propagation des fissures en mettant en évidence un effet synergique entre le milieu corrosif et la sollicitation mécanique cyclique et nous avons identifié les mécanismes mis en jeu. La notion de facteur d'intensité des contraintes est utilisée pour décrire la transition entre les différentes étapes de l'endommagement et pour rationaliser les résultats obtenus sur toute la gamme de défauts étudiée.

1 Phénoménologie et mécanismes de fatigue corrosion

Le terme « **fatigue corrosion (FC)** » s'applique lorsqu'un matériau, soumis à l'action conjointe d'un **environnement chimique** et de **sollicitations mécaniques cycliques**, subit une fissuration qui se différencie d'une rupture mécanique pure par fatigue. La particularité de ce phénomène par rapport à la corrosion sous contrainte présentée au chapitre III réside dans la sévérité de l'endommagement mécanique imposé au matériau puisque la sollicitation **cyclique** - si elle est suffisamment intense - permet à elle seule (sous ultra vide) d'amorcer et de propager une fissure.

L'évolution d'un dommage en fatigue corrosion se divise en plusieurs étapes (Figure IV-2) :

- 1) l'**amorçage**, c'est à dire la formation de défauts microscopiques permanents par un processus physique, mécanique ou microstructural lié à la sollicitation cyclique et/ou par un processus de corrosion ;
- 2) la **propagation** qui peut être divisé en trois phases :
 - a. la **phase I** comprend la propagation et la coalescence des défauts microscopiques pour former une fissure principale : il s'agit du régime des « fissures courtes » près du seuil ;
 - b. la **phase II** comprend la propagation stable de la macrofissure principale : il s'agit du régime des fissures longues où la mécanique de la rupture s'applique (domaine de Paris) ;
 - c. la **phase III** concerne les instabilités finales qui mènent à la rupture complète de la structure.

Une des plus grandes difficultés associée aux modèles de prédiction de la durée de vie en fatigue réside dans la définition de l'amorçage d'une fissure. Ce terme est défini de façon conventionnelle comme l'étape conduisant à la formation d'un défaut de taille **détectable**. L'ambiguïté réside alors dans le concept de « première » fissure détectable qui dépend de l'échelle d'observation et par conséquent des techniques mises en œuvre. Si l'on s'intéresse à la tolérance aux dommages d'une structure en service, l'amorçage correspondra à la limite de résolution des techniques de détection ou à la taille initiale des fissures utilisée dans les calculs de conception des structures. Si en revanche, l'accent est mis sur les origines physiques de l'endommagement en vue du choix des matériaux par exemple, l'amorçage sera défini à une

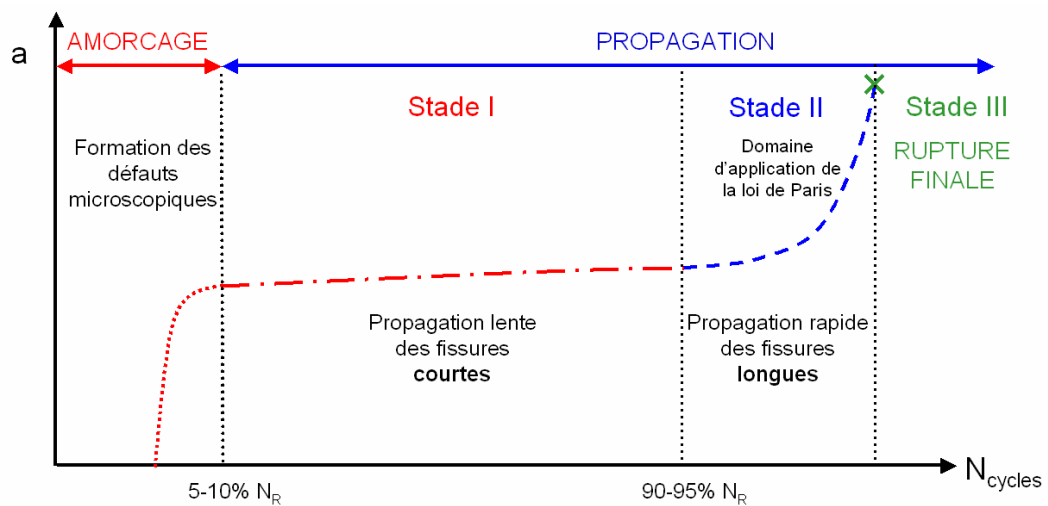


Figure IV-2 : Evolution de la profondeur d'une fissure de fatigue (corrosion) en fonction du nombre de cycles.

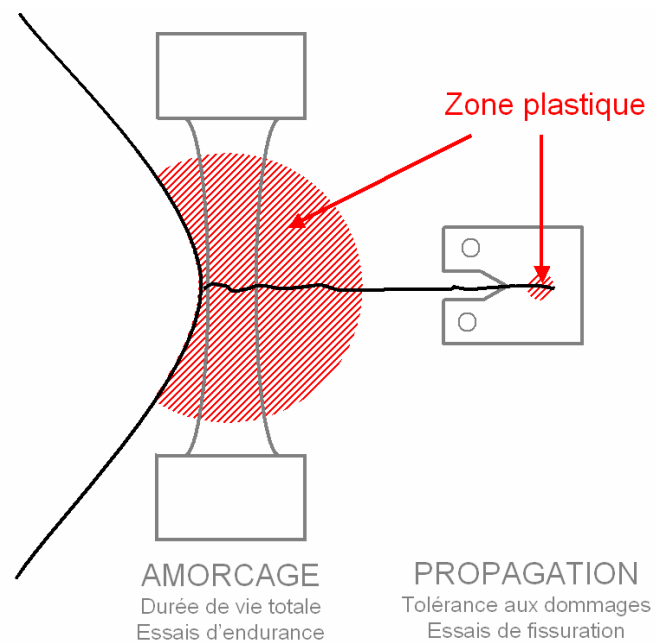


Figure IV-3 : Diagramme schématique illustrant les deux grandes étapes de la fatigue (corrosion) dans une structure réelle et les deux types d'approches associées pour caractériser le comportement d'un alliage en fatigue (corrosion).

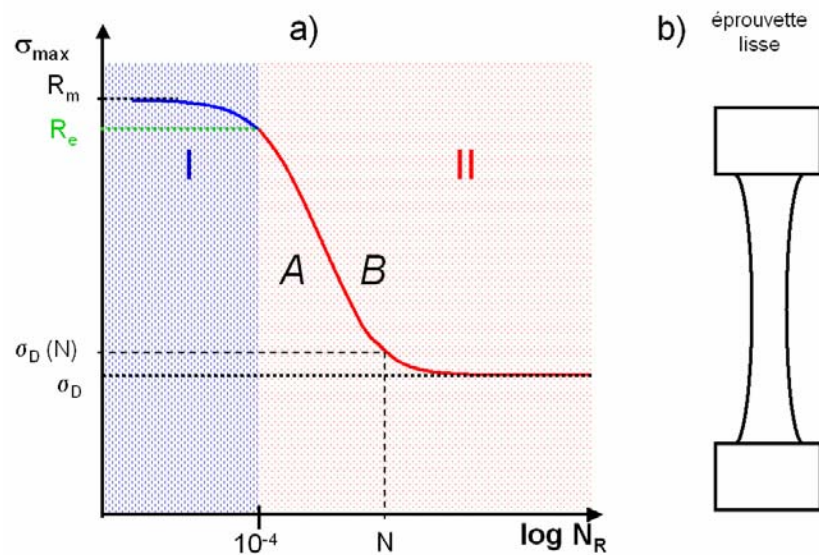
échelle plus microscopique. Dans la suite, le terme d'**amorçage** ne concerne que la **formation de défauts microscopiques**. La propagation et la coalescence de ces défauts pour former une fissure principale constituent la phase I de la propagation.

Les conditions d'amorçage et les vitesses de propagation sont largement influencées par les paramètres mécaniques, microstructuraux et environnementaux. Il existe **deux approches** pour appréhender la fatigue (Figure IV-3) selon que l'on souhaite quantifier l'amorçage ou la propagation des fissures :

- une approche basée sur la **durée de vie** totale, c'est-à-dire la somme du nombre de cycles nécessaire à l'amorçage d'une fissure et du nombre de cycles pour que la fissure se propage jusqu'à rupture. Les essais réalisés sont des essais d'endurance qui permettent de déterminer la limite de fatigue (σ_D) ou la durée de vie à rupture (N_r). Ils sont utilisés pour rendre compte du comportement vis à vis de l'**amorçage** en fatigue des matériaux métalliques.
- une approche basée sur la **tolérance aux dommages**, qui étudie la propagation des fissures à partir de défauts existants. Les essais réalisés sont des essais de fissuration qui permettent de mesurer la vitesse de **propagation** des fissures de fatigue.

La plupart des études bibliographique de fatigue, considérant que les matériaux réels possèdent déjà des défauts, se sont penchées sur la propagation des fissures longues et sur l'application des concepts de la mécanique de la rupture. **Dans ce travail, nous étudions toute l'étendue de l'endommagement, de l'amorçage des défauts microscopiques à la propagation des fissures, en insistant sur la transition entre les deux, c'est à dire sur le régime des fissures courtes : propagation et coalescence des microdéfauts amenant à la formation de la fissure principale (stade I de la propagation).**

Dans la suite, les principaux résultats bibliographique concernant chacune des étapes de l'endommagement (amorçage et propagation) sont détaillés à l'échelle **macroscopique** en présentant les méthodes d'essais en fatigue et en fatigue corrosion puis à l'échelle **microscopique** en détaillant les mécanismes de fatigue et de fatigue corrosion. Dans cette revue bibliographique, l'état de l'art est présenté de façon générale pour les alliages d'aluminium en détaillant, le cas échéant, le cas du 2024-T351.



I : domaine de fatigue plastique oligocyclique LCF (Low Cycle Fatigue)
 II : domaine de fatigue endurance HCF (High Cycle Fatigue)
 A (en dessous de la courbe) : zone de non rupture probable
 B (au dessus de la courbe) : zone de rupture probable
 R_e : limite d'élasticité
 R_m : charge de rupture
 σ_D : limite de fatigue ou limite d'endurance
 $\sigma_D(N)$: limite de fatigue ou d'endurance conventionnelle à N cycles
 $\sigma_{FC}(N)$: limite de fatigue corrosion à N cycles.

Figure IV-4 : a) Courbe d'endurance ou courbe S-N (Stress-Number of cycles) ; b) Type d'éprouvettes utilisées dans les essais d'endurance.

1.1 Amorçage en fatigue corrosion

Nous décrivons ici le **type d'essais** permettant d'étudier l'amorçage de l'endommagement en fatigue. L'effet de l'environnement sur les courbes obtenues dans la littérature est mis en évidence. Nous détaillons ensuite les **mécanismes à l'origine de la formation des défauts microscopiques** liés à la sollicitation cyclique et/ou à la corrosion.

1.1.1 Essais d'endurance sur des pièces non fissurées

1.1.1.1 En fatigue

Pour étudier l'**amorçage** des fissures de fatigue, des essais d'endurance sont réalisés sur des éprouvettes **lisses** (Figure IV-4b). Ces essais consistent à soumettre une éprouvette de petites dimensions à une contrainte cyclique de flexion ou de traction et à mesurer le nombre de cycles à rupture N_R . Plusieurs essais à différentes valeurs de la contrainte maximale (σ_{\max}) sont nécessaires. σ_{\max} est reportée en fonction du nombre de cycles au bout duquel la rupture se produit (N_R) sur une échelle logarithmique (Figure IV-4a). Sur les courbes d'endurance, deux domaines peuvent être distingués :

- le domaine de fatigue plastique oligocyclique, Low Cycle Fatigue (LCF) où la rupture est obtenue pour un petit nombre de cycles ($<10^4$). Les contraintes sont importantes $R_e < \sigma < R_m$. Chaque cycle entraîne une déformation plastique d'ensemble, généralisée ou localisée par une entaille, qui s'accompagne d'un durcissement et/ou d'un adoucissement cyclique.
- le domaine de fatigue endurance, High Cycle Fatigue (HCF) où la rupture est obtenue pour un grand nombre de cycles ($>10^5$) sans être accompagnée d'une déformation plastique d'ensemble. Ce sont typiquement les conditions en service rencontrées par les pièces. La déformation par cycle est très faible, inférieure à la limite élastique. Ces essais permettent de déterminer σ_D , la limite de fatigue ou limite d'endurance, c'est à dire la contrainte maximale que peut supporter le matériau sans amorcer de fissure. La valeur de σ_D est difficile à déterminer du fait de la faible reproductibilité des ruptures en fatigue. Des études de fatigue gigacyclique évoquent même l'absence d'asymptote. Pour le 2024-T351, une limite de fatigue est donnée à 240 MPa ($\approx R_m/2$) [Wan, 2000].

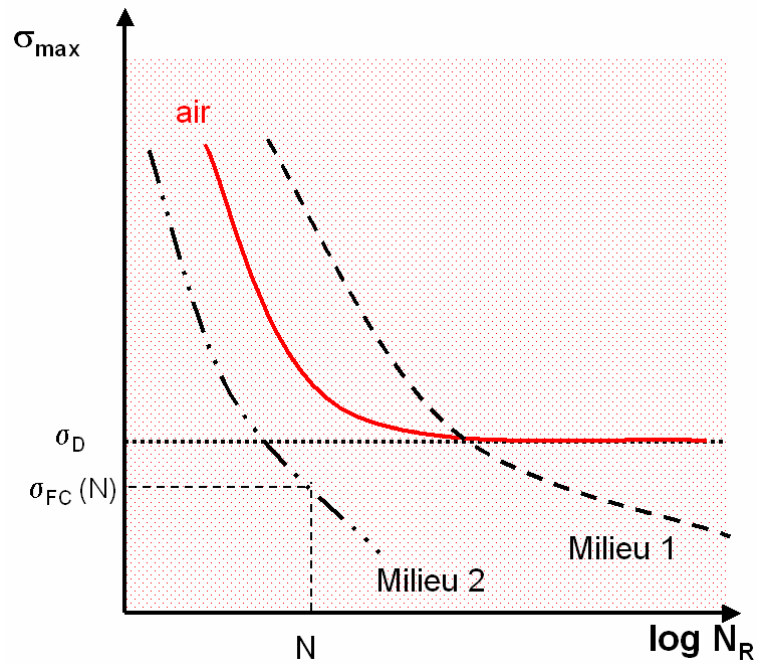


Figure IV-5 : Effet du milieu sur la courbe d'endurance : le milieu 1 retarde la rupture pour des contraintes élevées et le milieu 2 translate toute la courbe indiquant une résistance à la fatigue en milieu globalement plus faible. Dans les deux cas, la fatigue corrosion se traduit par l'absence d'asymptote, donc de limite de fatigue.

Les essais d'endurance sont utiles pour caractériser le comportement d'un alliage dans un état microstructural et des conditions d'essais donnés. Bien qu'ils soient conduits jusqu'à la rupture, ils permettent essentiellement de rendre compte du comportement vis à vis de l'**amorçage** en fatigue des matériaux. En effet, pour des grandes durées de vie, étant donnée la faible dimension des éprouvettes, la part de la durée de vie consacrée à la propagation est très faible par rapport à la durée de vie pendant la phase d'amorçage. Par contre, ils ne donnent aucune indication sur les mécanismes d'endommagement, ni sur la vitesse de fissuration.

1.1.1.2 Effet macroscopique du milieu sur les courbes d'endurance :

L'ajout d'un milieu corrosif peut se traduire de différentes façons sur les courbes d'endurance (Figure IV-5). Il peut retarder la rupture pour des contraintes élevées et faire disparaître la limite de fatigue (milieu 1 sur la figure IV-5) ou déplacer toute la courbe indiquant une résistance à la fatigue en milieu globalement plus faible, c'est à dire un amorçage plus rapide et l'absence de limite de fatigue (milieu 2 sur la figure IV-5). D'une façon générale, **la fatigue corrosion se traduit par l'absence d'asymptote**. La limite de fatigue σ_D est alors remplacée par la résistance à la fatigue corrosion σ_{FC} à N cycles.

1.1.2 Mécanismes d'amorçage

Les mécanismes à l'origine de la formation des défauts **microscopiques** sont multiples. Ils sont liés à la sollicitation cyclique, à la corrosion ou à l'action conjointe des deux phénomènes.

- 1) L'amorçage des fissures de fatigue peut être induit par **l'émergence et l'irréversibilité du glissement** en surface. Les sollicitations cycliques répétées activent les dislocations dans les bandes de glissement dans un mouvement de va-et-vient. Une partie **irréversible** de ce glissement entraîne la formation de rugosités microscopiques de surface, c'est à dire la formation d'extrusions/intrusions sur la surface libre. Ce relief de surface agit comme une micro-entaille et entraîne une concentration de contraintes en fond de vallée qui favorise localement le glissement et crée une amorce de fissure. Concernant l'origine de l'irréversibilité du glissement, plusieurs mécanismes ont été proposés :

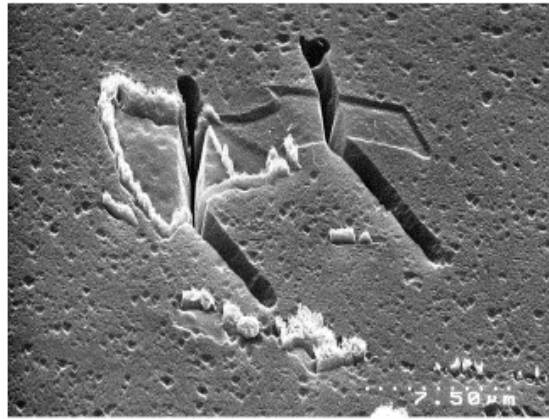


Figure IV-6 : Fissures s'amorçant à partir de la même particule Al-Cu₂Fe d'un alliage 2024-T351 [Halliday, 2003]. L'axe de sollicitation est horizontal. Une attaque chimique a été réalisée post fatigue de façon à faire apparaître plus clairement les fissures.

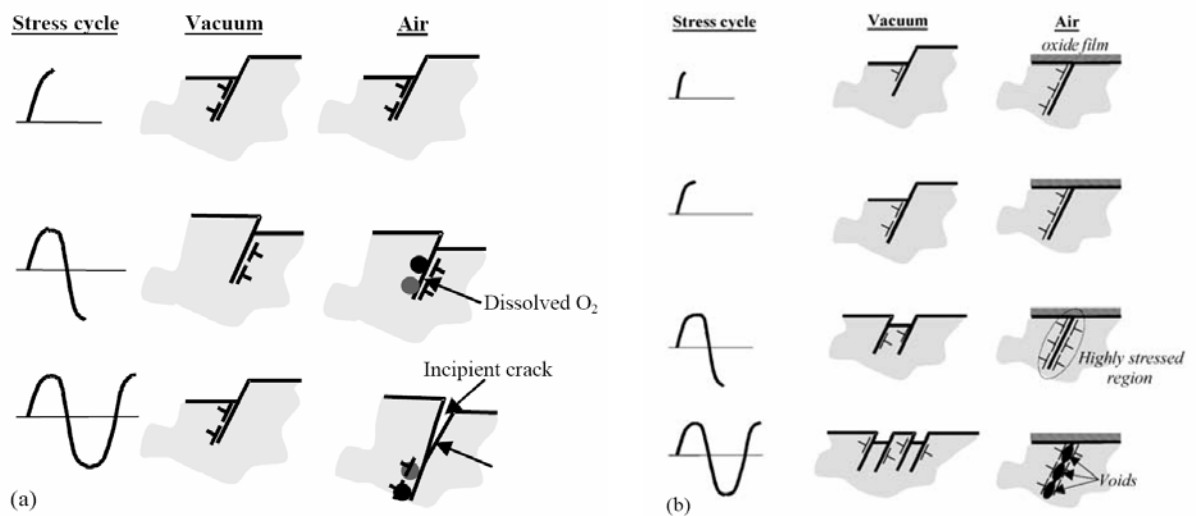


Figure IV-7 : Effet de l'environnement sur l'amorçage : a) interaction des bandes de glissement avec l'oxygène ; b) formation de cavités sous la couche d'oxyde à cause de la formation d'une couche d'oxyde dure [Petit, 2002].

- le glissement dévié des dislocations vis ;
 - la formation de crans lors des interactions entre les dislocations qui bloquent leur déplacement pendant une partie du cycle ;
 - un glissement de va-et-vient dans des plans parallèles, proches mais distincts appartenant à la même bande de glissement : l'irréversibilité est due à une distribution différente des dislocations dans chaque plan de glissement dans les sens aller et retour.
- 2) L'amorçage peut également se produire sur des interfaces : à l'interface matrice/bandes de glissement permanentes à cause de la localisation de la déformation, au niveau des joints de grains lorsque la déformation plastique est importante en raison d'incompatibilités de déformation entre les grains ou encore à l'intersection des bandes de glissement permanentes et des joints de grains.
- 3) Les fissures peuvent s'initier sur les défauts microstructuraux de surface : sur les inclusions (Figure IV-6) (amorçage à l'interface matrice/particule ou à l'intersection bande de glissement/particules), sur les pores, les criques, les retassures, les occlusions de gaz, les hétérogénéités chimiques ou microstructurales, ou sur les défauts de surfaces liés à l'usinage, le soudage, la fonderie (rayures, plis, régions de concentrations de contraintes).
- 4) L'irréversibilité du glissement peut être significativement influencée par le **milieu** à cause de la formation d'une couche d'oxyde (Figure IV-7a) sur les marches de glissement fraîchement formées. La présence d'oxygène augmente l'irréversibilité du glissement et la rugosité de surface.
- 5) La chimisorption d'espèces fragilisantes jouent également sur l'amorçage en augmentant la rugosité de surface. La déformation plastique cyclique facilite ensuite le transport des espèces fragilisantes le long des bandes de glissement permanentes. La durée de l'amorçage est ainsi considérablement réduite.
- 6) Selon Shen, dans les matériaux ductiles, la formation d'un film d'oxyde peut entraîner l'amorce d'une microfissure par un mécanisme de durcissement de la surface du matériau. Sous le chargement cyclique, les dislocations s'accumulent à la surface jusqu'à former des cavités et des trous qui peuvent grossir en fissure (Figure IV-7b) [Petit, 2002].

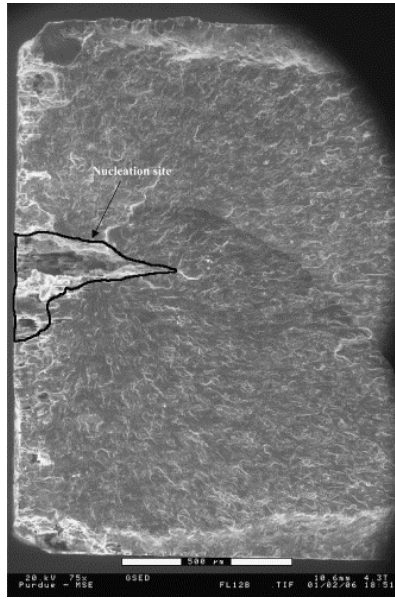


Figure IV-8 : Piqûres à l'origine de l'amorçage d'une fissure de fatigue sur un alliage 2024-T3 [Gruenberg, 2004].

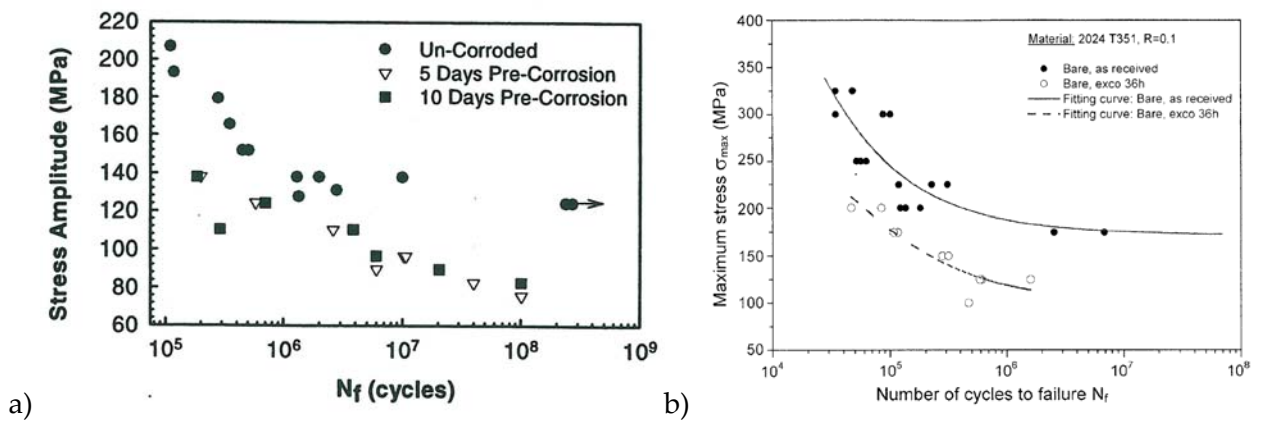


Figure IV-9 : Réduction de la durée de vie en fatigue a) de l'alliage Duralumin entre les échantillons non pré-corrodés et les échantillons pré-corrodés 5 ou 10 jours : décalage du seuil de 130 MPa à moins de 80 MPa (Moore, 1927) dans [Dolley, 2000] ; b) de l'alliage 2024-T351 après 36 h de pré-corrosion selon ASTM G110 [Kermanidis, 2005] : on retrouve les mêmes effets pour une pré-corrosion en solution EXCO.

7) Enfin, les fissures de fatigue corrosion peuvent s'amorcer, en présence d'un milieu corrosif, **sur les défauts de corrosion localisée** (Chapitre II). Dans la littérature, la quasi-totalité des études sur la FC du 2024-T351 se sont consacrées à l'amorçage de fissures à partir de **piqûres** [Dolley, 2000] [Chen, 1996b] [Walde, 2005, 2007, 2008] [Gruenberg, 2004] [Shi, 2003] [Kermanidis, 2005] (Figure IV-8). Un scénario possible de l'amorçage d'une fissure de fatigue en milieu humide à partir d'une piquûre a été proposé par Walde et al. L'amorçage est immédiat : des essais interrompus après seulement 10000 cycles à 50%Re (10% de la durée de vie) montre que des fissures se sont amorcées sur les piquûres. Les fissures s'amorcent en pointe de la piquûre, en surface ou n'importe où sur la piquûre. La profondeur de propagation en fatigue est corrélée avec la texture morphologique de la tôle. Après plusieurs milliers de cycles (> 30000 cycles), les microfissures amorcées à partir des piquûres isolées coalescent [Walde, 2007]. **Dans notre étude, nous étudions l'amorçage de fissures à partir des sillons très fins de corrosion intergranulaire observés systématiquement en avant des piquûres en milieu peu oxydant, ce qui n'a pas été considéré dans les études bibliographiques.**

L'effet de la **pré-corrosion** sur la fatigue et en particulier sur le nombre de cycles à rupture a été largement étudié. Dolley et Wei ont montré que la pré-corrosion d'échantillons de 2024-T351 dans NaCl 0.5 M contenant 7 ppm d'oxygène réduit considérablement leur durée de vie en fatigue (Figure IV-9a) [Dolley, 2000], la présence de piquûres facilitant l'amorçage des fissures de fatigue. La même observation a été faite pour des éprouvettes pré-corrodées selon la norme ASTM G110 (NaCl + H₂O₂) (Figure IV-9b) [Kermanidis, 2005]. Malgré la dispersion des résultats, Dolley et al. ont observé que la durée de vie diminue fortement quand la durée de pré-corrosion augmente puis sature pour les grandes durées d'immersion (Figure IV-10a). La réduction de la durée de vie avec la durée de pré-corrosion est plus importante pour des faibles niveaux de chargement : la limite d'endurance passe de 175 MPa à 95 MPa (Figure IV-9b) [Kermanidis, 2005]. Le nombre de piquûres sur lesquelles se sont amorcées des fissures de fatigue augmente avec la contrainte [Gruenberg, 2004] [Walde, 2005]. La figure IV-10b présente les résultats d'un modèle vérifié expérimentalement montrant l'influence de la fréquence et de la profondeur des piquûres sur la réduction de la durée de vie en fatigue corrosion. Lorsque la taille des piquûres augmente, la durée de vie en fatigue est largement réduite. Pour un niveau de contrainte donné, lorsque la fréquence diminue, la durée de vie en FC (en nombre de cycles) diminue. Il est important de

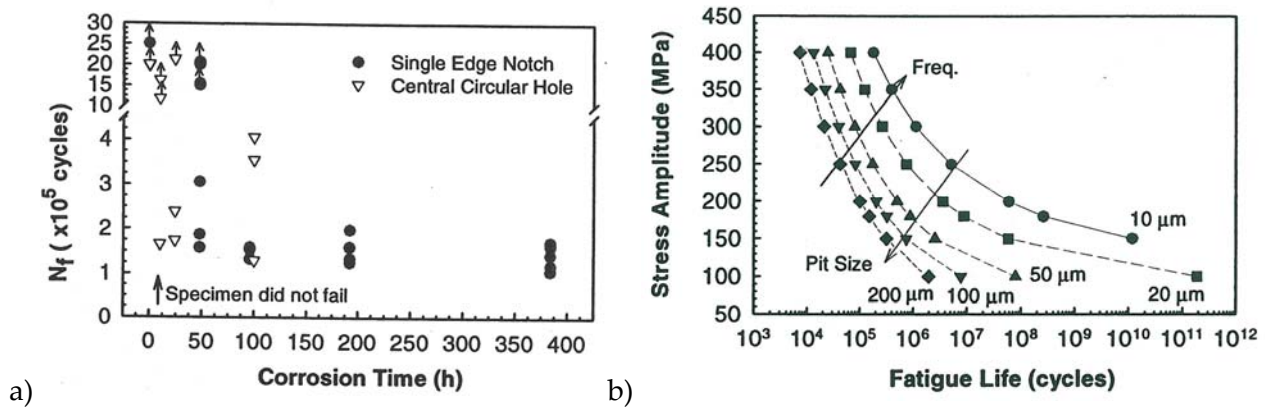


Figure IV-10 : a) Réduction de la durée de vie en fatigue de l'alliage 2024-T3 en fonction de la durée de pré-corrosion dans NaCl 0.5 M [Dolley, 2000] ; b) Estimation par la mécanique de la rupture de la réduction de la durée de vie en fatigue corrosion de l'alliage 2024-T3 en fonction de la taille des piqûres, de la fréquence et du niveau de contrainte. Cette estimation est vérifiée expérimentalement [Dolley, 2000].

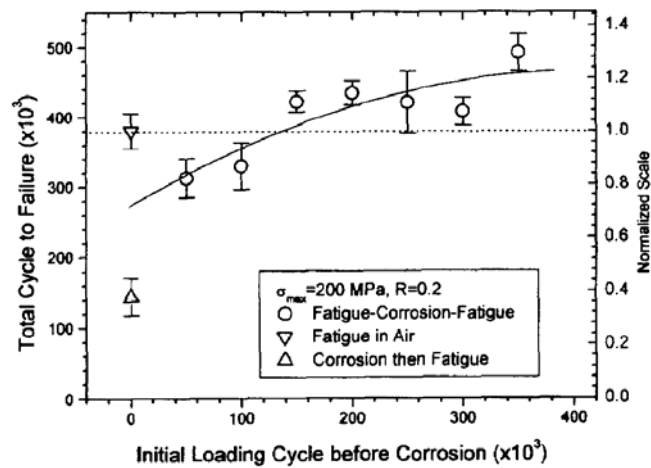


Figure IV-11 : Durée de vie totale en fonction du nombre de cycles initial en fatigue [Du, 1998].

souligner que ces essais de fatigue à partir de piqûres de corrosion supposent implicitement **l'absence de couplage entre corrosion et fatigue**, ce qui nécessite d'être démontré ou infirmé.

Une étude présente un effet bénéfique de la corrosion sur la durée de vie en fatigue dans le cas d'une séquence fatigue/corrosion/fatigue. La corrosion a pour effet d'émousser les fissures courtes créées en fatigue à l'air. Du et al. constatent que le gain en durée de vie est d'autant plus important que le nombre de cycles de la fissuration initiale est important (Figure IV-11) [Du, 1998].

1.2 Transition entre les piqûres et les fissures courtes

Dans la bibliographie, les résultats sur la piqûration étant très nombreux (Chapitre II), la plupart des études concernant la FC se sont intéressées à la **transition entre les piqûres et les fissures courtes de fatigue**. Toutes ces études ont conduit à la formulation de nombreux modèles basés sur les mécanismes de **fatigue corrosion par piqûres**. Il est important de noter que ces modèles font appel à la fois aux concepts utilisés pour la piqûration (cinétique de corrosion localisée : $da/dt=f(t)$) et pour la propagation des fissures de fatigue ($da/dN=f(\Delta K)$).

Deux modèles principaux ont été proposés pour caractériser le mécanisme d'amorçage d'une fissure de fatigue corrosion à partir d'une piqûre :

- un modèle basé sur la succession piqûration/fissuration avec la notion de **profondeur critique** de piqûre [Müller, 1982] [Jones, 2006]. Une fissure de fatigue corrosion s'amorce à partir d'une piqûre lorsque cette dernière atteint une profondeur critique, telle que les conditions mécaniques locales soient suffisantes à la propagation d'une fissure. La profondeur critique est souvent traduite en termes de $\Delta K_{\text{transition piqûre/fissure}}$ en considérant la piqûre comme une fissure de surface semi-elliptique. Ce mécanisme, schématisé sur la figure IV-12a et 13a, ne tient pas compte d'un effet synergique entre le milieu et la déformation cyclique dans la cinétique de piqûration ni dans la propagation : **l'amorçage est contrôlé par la corrosion et la propagation par la fatigue**.
- un modèle basé sur la **compétition entre piqûration et fissuration** [Kondo, 1989]. Une fissure de fatigue corrosion s'amorce à partir d'une piqûre lorsque la vitesse de propagation par fatigue de la fissure devient supérieure à celle de croissance de la piqûre (Figure IV-12b/13b).

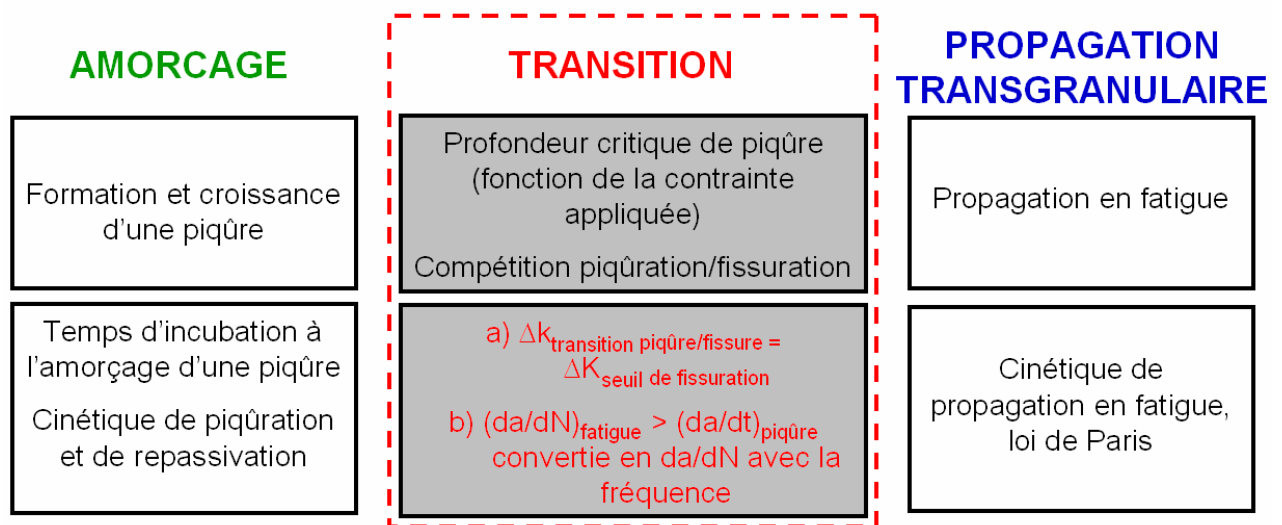


Figure IV-12 : Décomposition schématique des différents stades d'endommagement d'une structure en fatigue corrosion a) selon le modèle de Hoeppner et Muller introduisant la notion de profondeur critique ; b) selon le modèle de Kondo introduisant la compétition entre la piqûration et la fissuration.

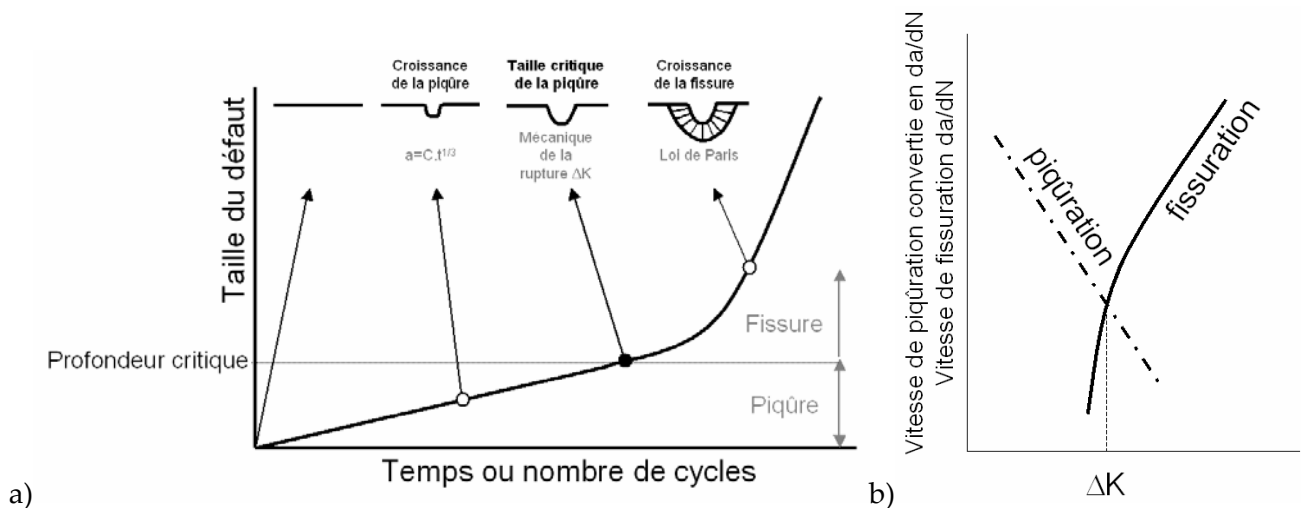


Figure IV-13 : Processus d'amorçage d'une fissure de fatigue à partir d'une piqûre : a) notion de profondeur de piqûre critique et b) compétition entre vitesse de piqûration et vitesse de fissuration d'après [Kondo, 1989].

Les conditions chimiques et mécaniques locales critiques sont également définies en termes de facteur d'intensité des contraintes $\Delta K_{\text{transition piqûre/fissure}}$. Ce modèle fait naturellement apparaître une dépendance de $\Delta K_{\text{transition piqûre/fissure}}$ avec la fréquence (Figure IV-14). Dans ce modèle, la partie piqûration est indépendante du niveau de contrainte, la croissance de la piqûre est supposée se faire avec le même rapport de forme semi-elliptique (a/c) et la piqûre est supposée ne plus évoluer après l'amorçage d'une fissure de fatigue. La vitesse de propagation en fatigue corrosion est la même qu'en fatigue à l'air. **Ces modèles fournissent un $\Delta K_{\text{transition piqûre/fissure}}$ au delà duquel une fissure s'amorce à partir d'une piqûre.**

Wei et al. ont étudié la transition entre une piqûre et une fissure de fatigue dans le cas de l'alliage 2024-T351 [Chen, 1996b] [Wei, 2002]. Les essais sont conduits dans NaCl 0.5 M naturellement aéré circulant à 5 ml/min, $R=0.1$, $\sigma_{\text{max}}=144-192-288$ MPa et différentes fréquences de 0.1 à 20 Hz. Il constate que la profondeur critique de la piqûre et le facteur d'intensité des contraintes à l'amorçage d'une fissure sont indépendants de la fréquence pour les hautes fréquences ($> 5\text{Hz}$) mais croît lorsque la fréquence décroît pour les basses fréquences ($< 5\text{Hz}$). Les valeurs numériques données sont :

- pour $f > 5\text{Hz}$, $\Delta K_{\text{transition piqûre/fissure}} = 2.3 \text{ MPa.m}^{1/2}$,
- pour $f < 5\text{Hz}$, $\Delta K_{\text{transition piqûre/fissure}}$ varie en $(1/f)^{1/(n+4)}$ avec $n=3.55$.

Wei utilise deux critères pour la transition piqûre/fissure : i) l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes équivalent en fond de piqûre doit atteindre l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes seuil nécessaire à la fissuration (critère de Hoepfner et Muller) et ii) la vitesse de fissuration doit être supérieure à la vitesse de piqûration (critère de Kondo). Il constate que le niveau de contrainte maximal influe sur la taille de la fissure critique mais n'a pas d'effet sur le $\Delta K_{\text{transition piqûre/fissure}}$. Les limites de ce modèle résident dans le fait que la vitesse de fissuration en fatigue (corrosion) est considérée comme indépendante de la fréquence et que la loi de vitesse de propagation utilisée est celle déterminée dans le régime des fissures longues, ce qui n'est pas toujours le cas [Wan, 2000].

L'amorçage n'est pas l'étape limitante de la FC des alliages d'aluminium. Nous présentons dans la suite les principaux résultats de la bibliographie concernant la propagation des fissures longues avec l'application des concepts de la mécanique de la rupture.

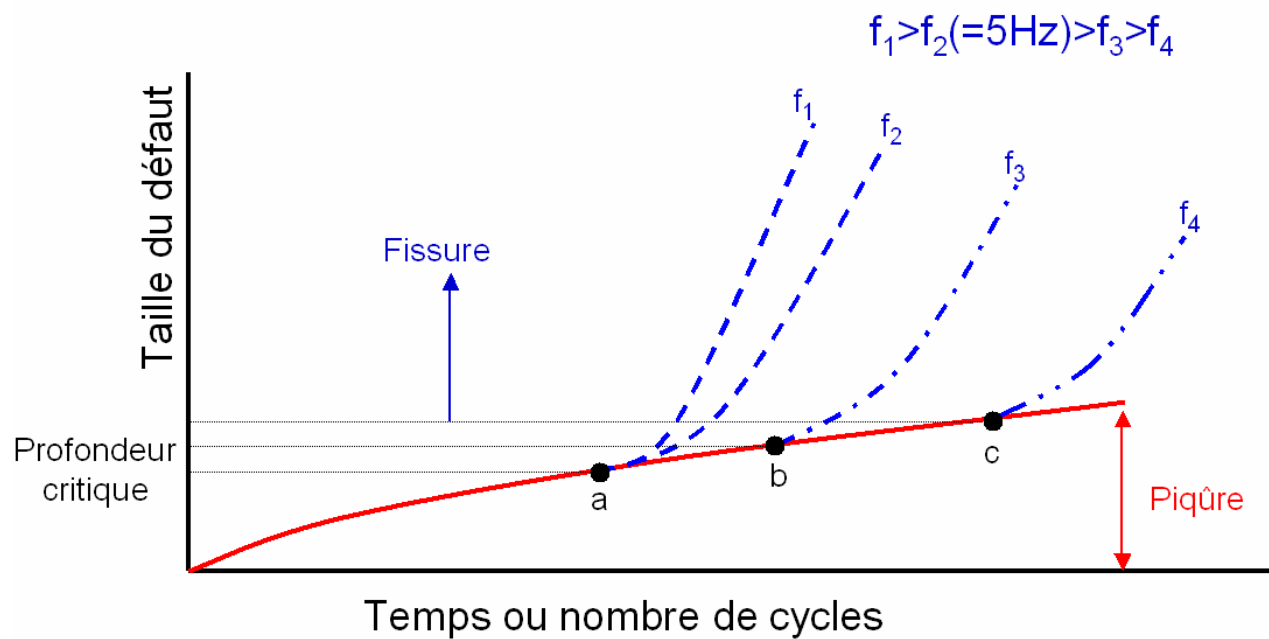


Figure IV-14 : Effet de la fréquence : (a) $\Delta K_a = \Delta K_{\text{seuil}}$ et $(da/dt)_{\text{fissure}} > (da/dt)_{\text{piqûre}}$; (b) et (c) $(da/dt)_{\text{fissure}} = (da/dt)_{\text{piqûre}}$ et $\Delta K_c > \Delta K_b > \Delta K_{\text{seuil}}$. La piqûration (courbe continue rouge) domine dans les premiers instants de la fatigue corrosion jusqu'à ce que sa profondeur atteigne ΔK_{seuil} . Au seuil, si la fréquence est suffisante pour que la vitesse de fissuration soit supérieure ou égale à la vitesse de piqûration, une fissure s'amorce (point (a) pour les fréquences f_1 et f_2 , $\Delta K_{\text{transition}} = \Delta K_{\text{seuil}}$) et le $\Delta K_{\text{transition}}$ ne dépend pas de la fréquence, sinon, la piqûration continue jusqu'à atteindre cette condition (point (b) et (c) pour les fréquences f_3 et f_4 $\Delta K_{\text{transition}} > \Delta K_{\text{seuil}}$) [Chen, 1996b].

1.3 Propagation des fissures en fatigue corrosion

La durée de vie totale d'une pièce sollicitée de façon cyclique comprend une partie liée à l'amorçage et une partie liée à la propagation des fissures. La notion de **tolérance aux dommages** est basée sur le fait que des structures de grandes dimensions contiennent déjà des défauts. L'important est alors de déterminer le nombre de cycles nécessaires pour propager une fissure principale à partir d'un défaut de taille connue ou de la plus petite taille de défaut détectable par les méthodes de contrôles non destructifs utilisées en service. Nous décrivons ici le **type d'essais** permettant d'étudier la propagation de l'endommagement en fatigue et en FC. Le rôle du film d'oxyde dans les alliages d'aluminium est précisé en comparant les courbes de fissuration dans différents milieux (ultravide, O₂ sec, air humide). Nous décrivons ensuite les **mécanismes physiques élémentaires de fatigue puis les mécanismes de FC** : dissolution anodique, « fragilisation » assistée par l'hydrogène et formation d'un film d'oxyde.

1.3.1 Essais de fissuration

1.3.1.1 En fatigue

Pour déterminer la vitesse d'avancée de la fissure principale, des essais de fissuration sont conduits sur des éprouvettes de mécanique de la rupture **entaillées puis pré-fissurées** (Figure IV-15b). Ces essais permettent de rendre compte du comportement en fatigue des matériaux vis à vis de la **propagation des fissures longues**. Ils permettent de déterminer au bout de combien de temps une pièce déjà fissurée risque de rompre. Les résultats sont présentés (Figure IV-15a) sur un diagramme bilogarithmique donnant la vitesse de propagation des fissures en fatigue, da/dN en fonction de ΔK , l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes.

Cette courbe de forme sigmoïde peut être séparée en trois domaines :

- le **stade I** correspond aux faibles ΔK , la vitesse est inférieure à 10^{-6} mm/cycle, c'est à dire inférieure à la distance interatomique du réseau (4 Å pour l'aluminium). La vitesse de propagation en fatigue est virtuellement parallèle à l'axe des ordonnées. Ce premier régime est associé à l'existence d'un **seuil** en dessous duquel les avancées de fissure ne sont pas détectables. Le seuil de propagation du 2024-T351 (ΔK_{seuil}) est donné dans la littérature à **4 MPa.m^{1/2}** [Wan, 2000].

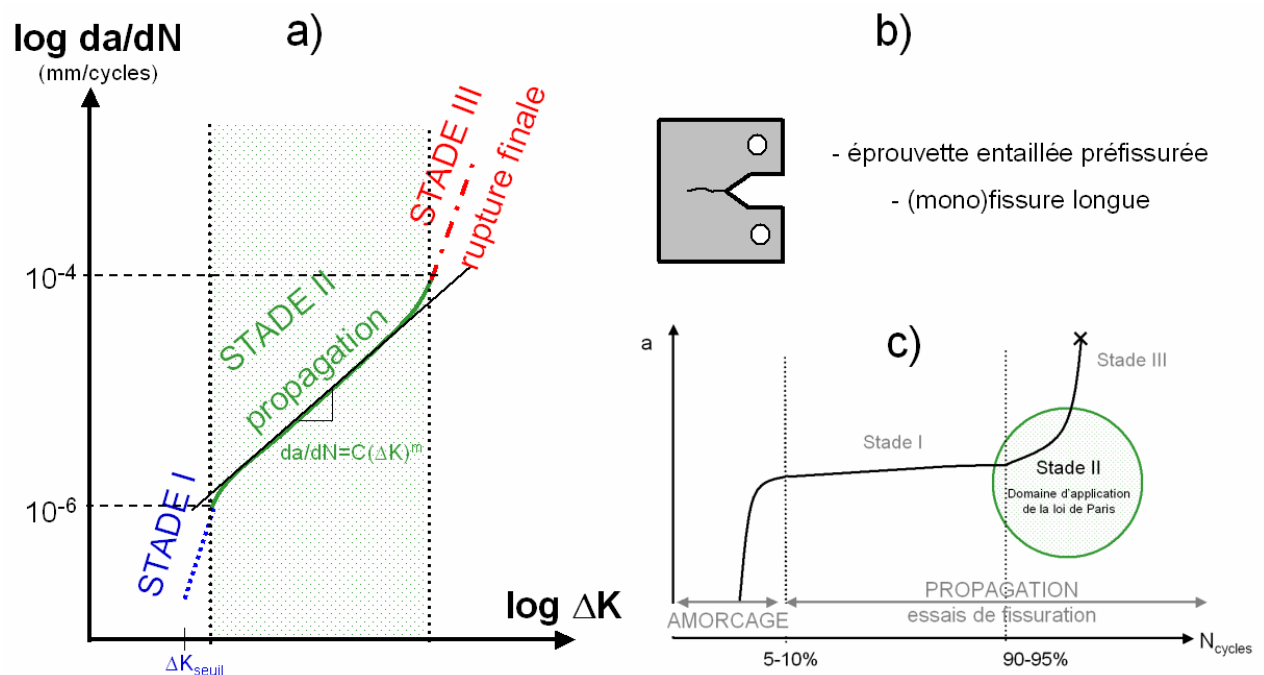


Figure IV-15 : a) Courbes de fissuration en fatigue $da/dN=f(\Delta K)$; b) Type d'éprouvette ; c) Evolution de l'endommagement : la loi de Paris ne couvre que 10% de la durée de vie de la pièce.

- le **stade II** correspond au **régime de Paris**. Dans cette partie centrale de la courbe, une loi expérimentale a été déterminée :

$$\frac{da}{dN} = C \Delta K^m \quad (\text{Eq. 15})$$

avec a la longueur de la fissure, N le nombre de cycles, da/dN la vitesse de fissuration en mm/cycle, C et m des constantes ($2 < m < 8$) et K le facteur d'intensité des contraintes en $\text{MPa.m}^{1/2}$. L'utilisation du facteur d'intensité des contraintes ΔK permet de rationaliser des résultats issus d'essais très différents à l'aide d'un paramètre unique. Cependant, cette loi ne décrit que 10% de la durée de vie (Figure IV-15c). En effet, une fois qu'une fissure macroscopique a été amorcée, la rupture est très rapide. Dans l'aéronautique, l'approche de la tolérance aux dommages utilise le régime de Paris pour dimensionner les structures et maîtriser la propagation des défauts. Une pente élevée ($m > 2$) sur la courbe de Paris permet, moyennant l'application d'un facteur de sécurité modéré sur la contrainte, de baisser ΔK et ainsi de diminuer nettement la vitesse de propagation.

- le **stade III** concerne la rupture finale : K atteint une valeur critique K_{IC} , caractéristique du matériau.

1.3.1.2 Effet du milieu sur les courbes de fissuration

L'effet du milieu sur la propagation des fissures de fatigue est largement reconnu. Les courbes de FC correspondent à une superposition et/ou une compétition entre le phénomène de CSC et la fatigue pure (sous ultra vide pour l'aluminium). Les courbes schématiques de propagation en fatigue pure et de propagation en CSC en fonction du facteur d'intensité des contraintes sont tracées sur la figure IV-16a et 16b. On peut schématiquement dégager trois comportements de FC qui sont représentés sur la figure IV-16c.

- La figure IV-16 (c1) représente la fatigue corrosion « vraie » (FC_{vraie}). L'environnement seul (en l'absence de contrainte cyclique) n'a pas d'effet sur la propagation de la fissure. Il accélère cette propagation uniquement en présence de contraintes cycliques en fragilisant le matériau par des processus dépendant du temps, de la température et par des processus électrochimiques. Ce type de FC intervient même lorsque K_{max} est inférieur à K_{ICSC} .

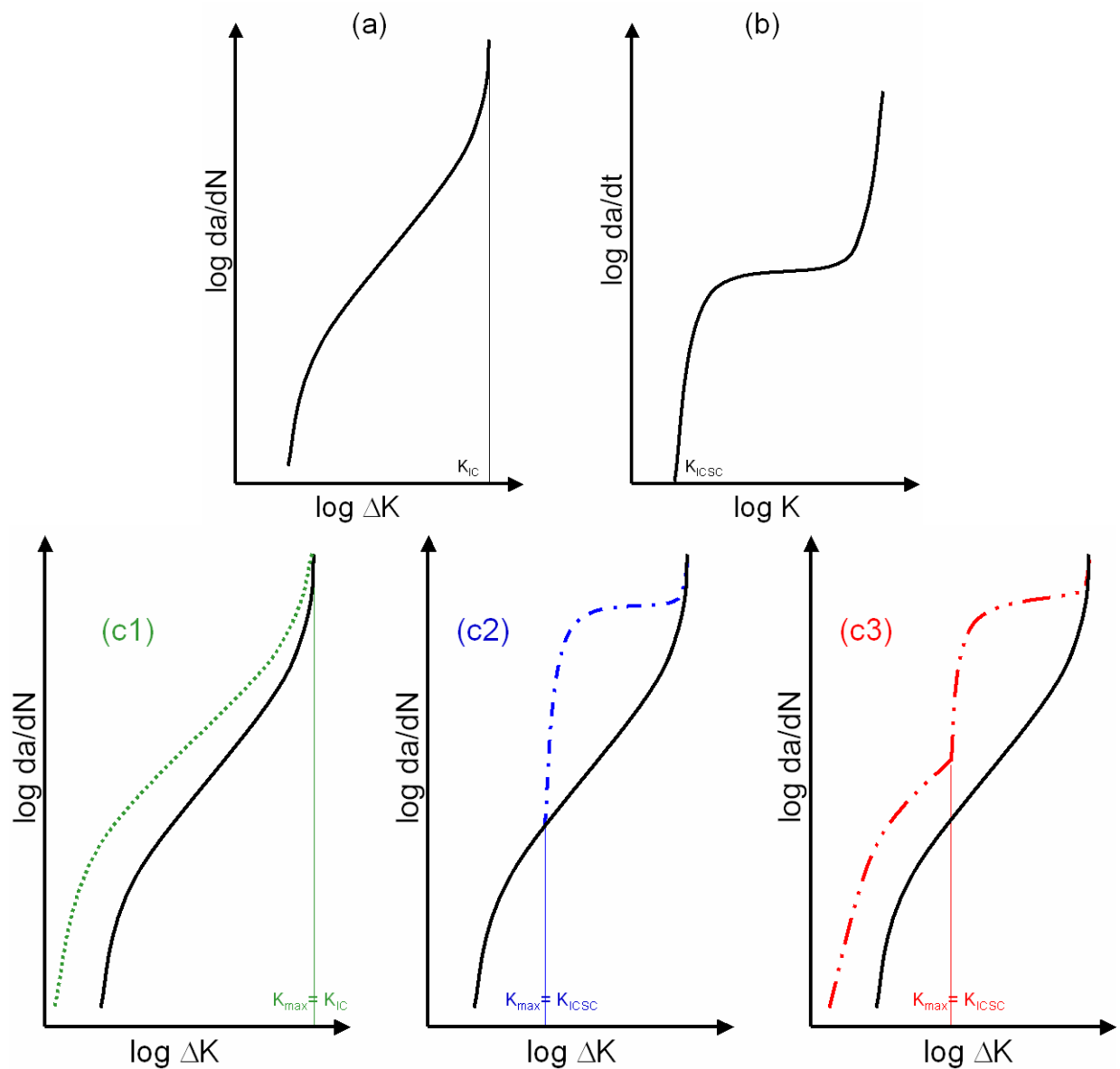


Figure IV-16 : Représentation schématique des différentes combinaisons possibles des vitesses de propagation mesurées sous conditions de chargement mécanique en fatigue et sous l'effet de l'environnement.

- a) Propagation purement mécanique en fatigue d'une fissure dans un environnement inerte,
- b) Propagation en corrosion sous contrainte sous chargement monotone,
- c1) Fatigue corrosion avec effet synergique entre le chargement cyclique et l'environnement,
- c2) Fatigue corrosion par corrosion sous contrainte avec superposition de la propagation mécanique en fatigue a) et de la propagation en corrosion sous contrainte b),
- c3) Comportement mixte avec la combinaison de c1) et c2).

La plupart des études comparent le comportement des fissures de fatigue dans l'air à celui des fissures dans le vide, milieu considéré comme le milieu inerte de référence.

- La figure IV-16 (c2) présente la fatigue corrosion par corrosion sous contrainte, qui est en fait la superposition de la fatigue mécanique pure (a) et de la propagation en corrosion sous contrainte (b). Ce type de fatigue corrosion n'intervient que lorsque le K_{max} est supérieur au K_{ICSC} . Dans ce cas, il n'y a pas de tolérance aux dommages possible : une marge de sécurité sur les contraintes dans le dimensionnement ne permet pas de faire baisser la vitesse de propagation. Cette situation est critique pour l'avionneur. Un tel plateau n'a pas été reporté dans le cas des alliages d'aluminium [Khobaib, 1981].
- La combinaison des types (c1) et (c2) conduit au troisième type de fatigue corrosion avec un comportement mixte de fatigue corrosion vraie (c2) et de fatigue corrosion par corrosion sous contrainte (c3).

En résumé, la FC peut se traduire par un **décalage du seuil et/ou du domaine de Paris, et/ou par l'indépendance de la vitesse avec la contrainte** (plateau de corrosion sous contrainte) lorsque le K_{max} dépasse le K_{ICSC} , **et/ou par la superposition de ces phénomènes.**

1.3.1.3 Rôle du film d'oxyde en fatigue dans les alliages d'aluminium

L'aluminium étant un métal très réactif, l'oxydation va jouer un rôle important en fatigue. Plusieurs espèces peuvent conduire à une oxydation : les molécules de dioxygène et les molécules d'eau. En testant différents milieux gazeux, les études bibliographiques ont mis en évidence que **le paramètre environnemental principal de la propagation est la vapeur d'eau**. Nous verrons dans l'étude des mécanismes qu'il s'agit en fait de **l'hydrogène adsorbé**. Il est alors possible d'interpréter la nocivité des différents milieux en tenant compte de leur capacité à fournir de l'hydrogène (Figure IV-17). L'ultravide ou l'argon sec constituent le milieu neutre de référence : il n'y a pas d'oxydation des surfaces créées lors de la propagation. Puis, plus la teneur en vapeur d'eau augmente, plus l'environnement est nocif, avec un palier de sensibilité lié à la limitation de l'adsorption de l'hydrogène par la diffusion. Enfin, les milieux aqueux chlorurés sont les plus nocifs, les chlorures jouant sur la déstabilisation du film passif et la dissolution anodique, ce qui favorise la production d'hydrogène.

La figure IV-18 présente les courbes de fissuration d'un alliage Al-4.5%Zn-1.25%Mg sollicité dans le vide, dans l'azote sec (15 ppm d'H₂O) et à l'air ambiant. La vitesse de fissuration est plus

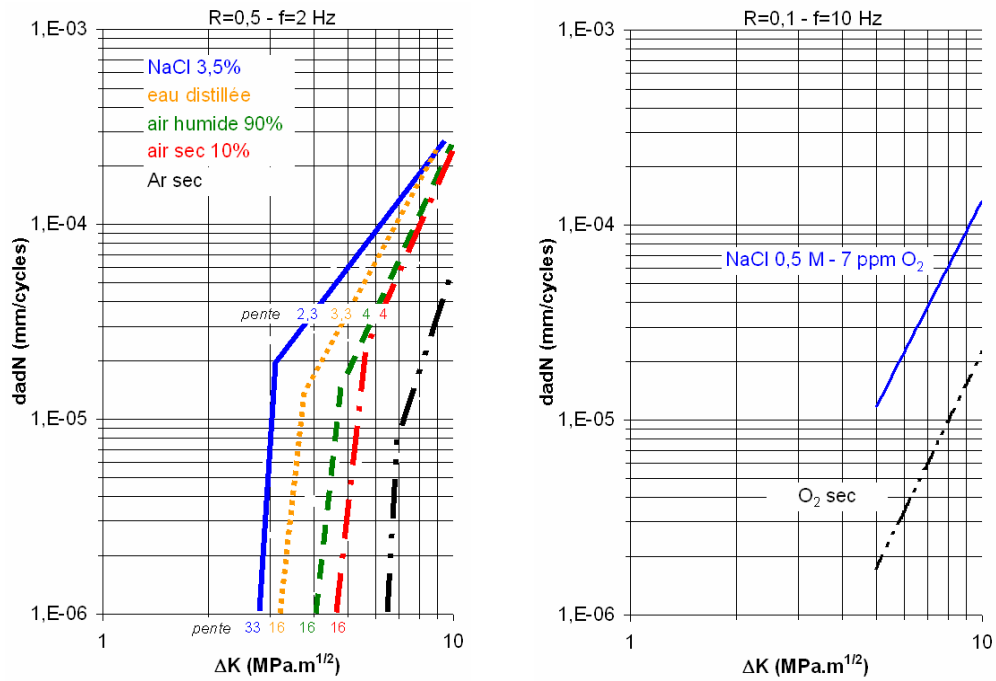


Figure IV-17 : Vitesse de propagation du 2024-T351 en fatigue dans différents environnements : a) Ar sec, air sec, air humide, eau distillée et NaCl 3.5% ($R=0.5$ et $f=2$ Hz) [Feeney, 1970] ; b) O_2 sec ($C=4.55 \times 10^{-12}$ et $m=3.69$) et NaCl 0.5 M avec 7 ppm O_2 ($C=4.13 \times 10^{-11}$ et $m=3.51$) ($R=0.1$ et $f=10$ Hz) [Wan, 2000].

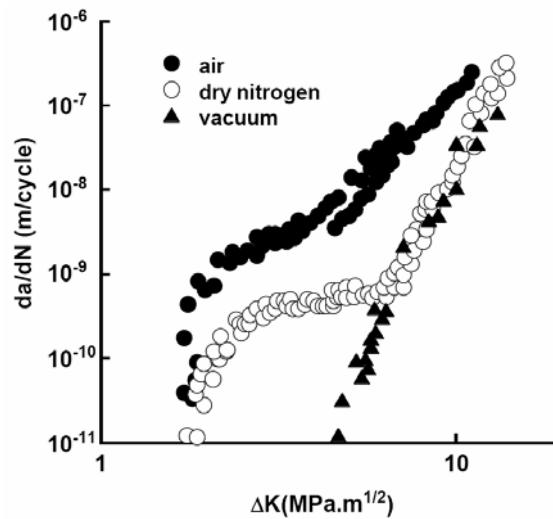


Figure IV-18 : Propagation de fissures de fatigue dans un monocristal de Al-4.5%Zn-1.25%Mg à l'air ambiant, dans le vide, et dans l'azote sec (15 ppm H_2O), $R=0.1$ Hz et 35 Hz [Petit, 2002].

élevée dans l'air par rapport aux autres milieux. **L'air ambiant (humide) n'est pas un milieu neutre en fatigue.** Il induit un décalage complet de la courbe. Dans l'azote sec, 15 ppm de vapeur d'eau suffisent à induire un décalage du seuil par rapport au vide, identique au décalage observé à l'air ambiant, suivi par un plateau qui rejoint la courbe dans le vide pour $\Delta K > 5 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Pour $\Delta K > 10 \text{ MPa.m}^{1/2}$, les trois courbes se rejoignent. **Les effets du taux d'humidité sont plus importants aux faibles ΔK** quand l'effet de l'endommagement plastique est moindre. C'est un comportement typique des interactions H_{ads} -plasticité. On reviendra par la suite sur le rôle de l'hydrogène adsorbé sur les mécanismes microscopiques. Un effet identique a été observé dans le cas de l'alliage 2024-T351 entre le vide et l'air (Figure IV-19a). La vitesse de propagation dans l'air est 3 fois plus élevée que celle dans le vide pour le même ΔK lorsque $\Delta K < 17 \text{ MPa.m}^{1/2}$. La vitesse de fissuration est estimée à $1.3 \times 10^{-7} \text{ m/cycle}$ à l'air et à $4 \times 10^{-8} \text{ m/cycle}$ dans le vide.

Dans l'air ambiant, l'oxygène et la vapeur d'eau contribuent tous deux à la formation d'un film d'oxyde mais la vapeur d'eau conduit en plus à l'adsorption et l'absorption d'hydrogène. Il existe des études sous ultravide mais peu en milieu O_2 sec. En effet, nous avons vu que 15 ppm d'eau suffisent à induire un décalage du seuil. Le taux de vapeur d'eau n'ayant pas été mesuré dans la plupart des études, les résultats de propagation dans O_2 « pur » sont controversés [Gangloff, 2002]. L'effet seul de la formation d'un film d'oxyde est donc mal connu. **Nous retiendrons que l'accélération de la propagation est surtout sensible entre les milieux hydrogénants et les milieux non hydrogénants.**

Sur la Figure IV-19b, on peut constater concrètement l'augmentation de la vitesse de propagation en présence de **chlorures** dans le cas du 2024-T351. Dans une autre étude, un décalage du seuil en dessous d' $1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ a été constaté [Piascik, 1991].

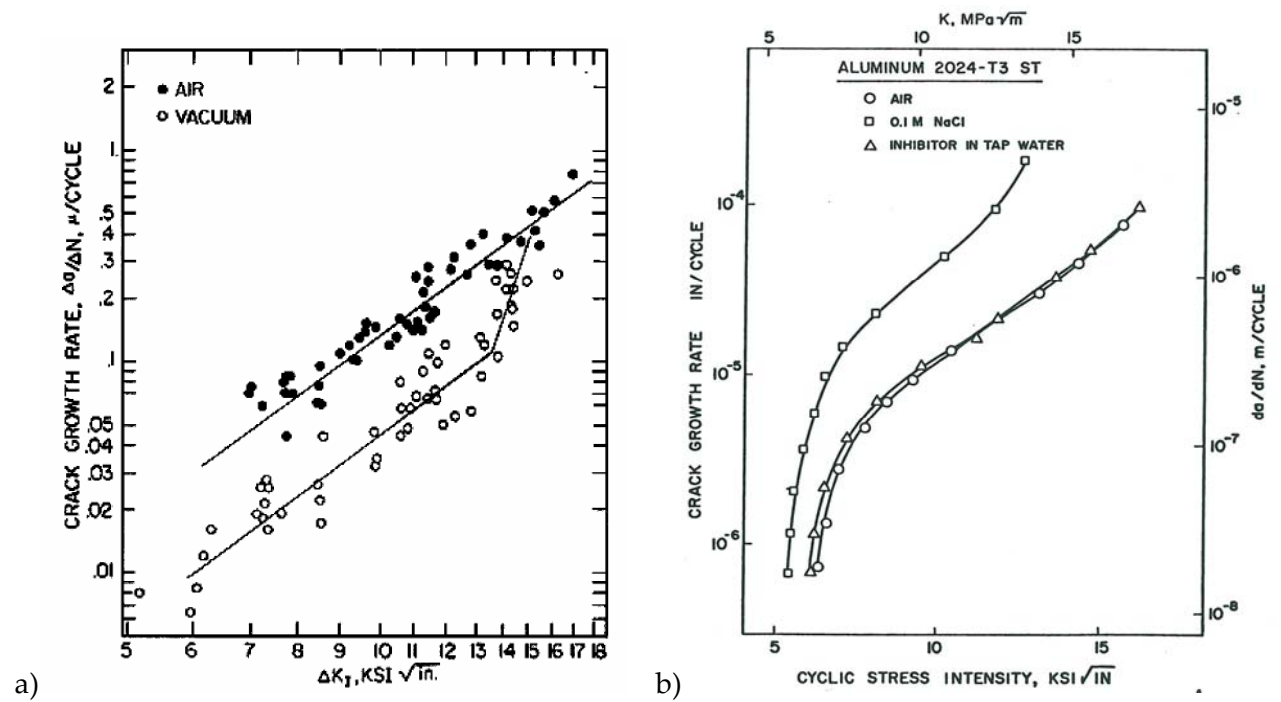


Figure IV-19 : a) Vitesse de fissuration en fonction de l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes pour un alliage 2024-T3 testé dans l'air et dans le vide (Meyn, 1968) dans [Petit, 2002] ; b) FC de l'alliage 2024-T351 à $R=0.1$, $f=0.1$ Hz sur éprouvettes CT [Khobaib, 1981] ($1 \text{ ksi.inch}^{1/2}=1.1 \text{ MPa.m}^{1/2}$).

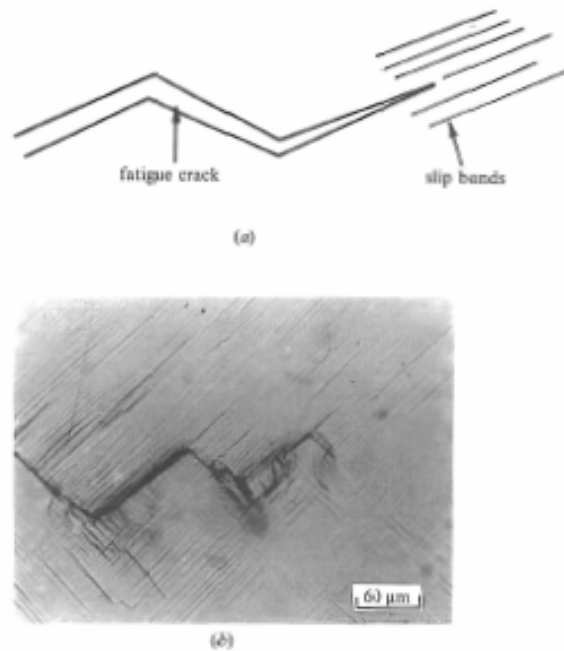


Figure IV-20 : Propagation en « zigzag » dans le stade I [Suresh, 1991].

1.3.2 Mécanismes de propagation

L'objectif de ce paragraphe est d'examiner les **mécanismes de propagation** stable d'une fissure longue (plusieurs millimètres) de fatigue corrosion. Mais avant de passer en revue les mécanismes en **fatigue corrosion**, il convient de rappeler les mécanismes de propagation intrinsèques **en fatigue**. La plupart concernent les domaines de propagation proches du seuil et le début du régime de Paris. C'est dans cette gamme de conditions mécaniques que l'effet de l'environnement est le plus important.

1.3.2.1 Mécanismes de propagation en fatigue

Le mécanisme dépend des caractéristiques de glissement du matériau, de sa microstructure, de la contrainte moyenne et de la plasticité en pointe de fissure. On distingue trois stades de propagation.

1.3.2.1.1 Stade I

Au seuil de propagation, la taille de la zone plastique est inférieure à la taille du grain, les fissures se propagent en « zigzag » (Figure IV-20) : un seul système de glissement est activé dans chaque grain. Le faciès de rupture présente des facettes cristallographiques correspondant aux plans de glissement.

Ce stade est particulièrement mal compris. La propagation des défauts microscopiques est souvent considérée comme « anormale » dans le sens où elle peut être significativement plus rapide que la propagation des fissures longues. Ces défauts se situent de plus, pour la plupart, en dessous du seuil de détection (typiquement 0.5 mm). L'impossibilité d'utiliser le facteur d'intensité des contraintes pour caractériser de façon unique la propagation des fissures courtes et des fissures longues rend cette étape de l'endommagement difficile à étudier : contrairement au régime des fissures longues, dans le cas des fissures courtes, la vitesse de propagation ne dépend pas que de ΔK mais également de la longueur de la fissure [Feeney, 1970]. Plusieurs types de **fissures courtes** peuvent être distinguées : les fissures **microstructuralement** courtes, de taille voisine de celle des grains ; les fissures **mécaniquement** courtes, dont la taille est comparable à celle de la zone plastique et les fissures **chimiquement** courtes, c'est à dire les fissures pour lesquelles les conditions chimiques en fond de fissure dépendent de la longueur de la fissure.

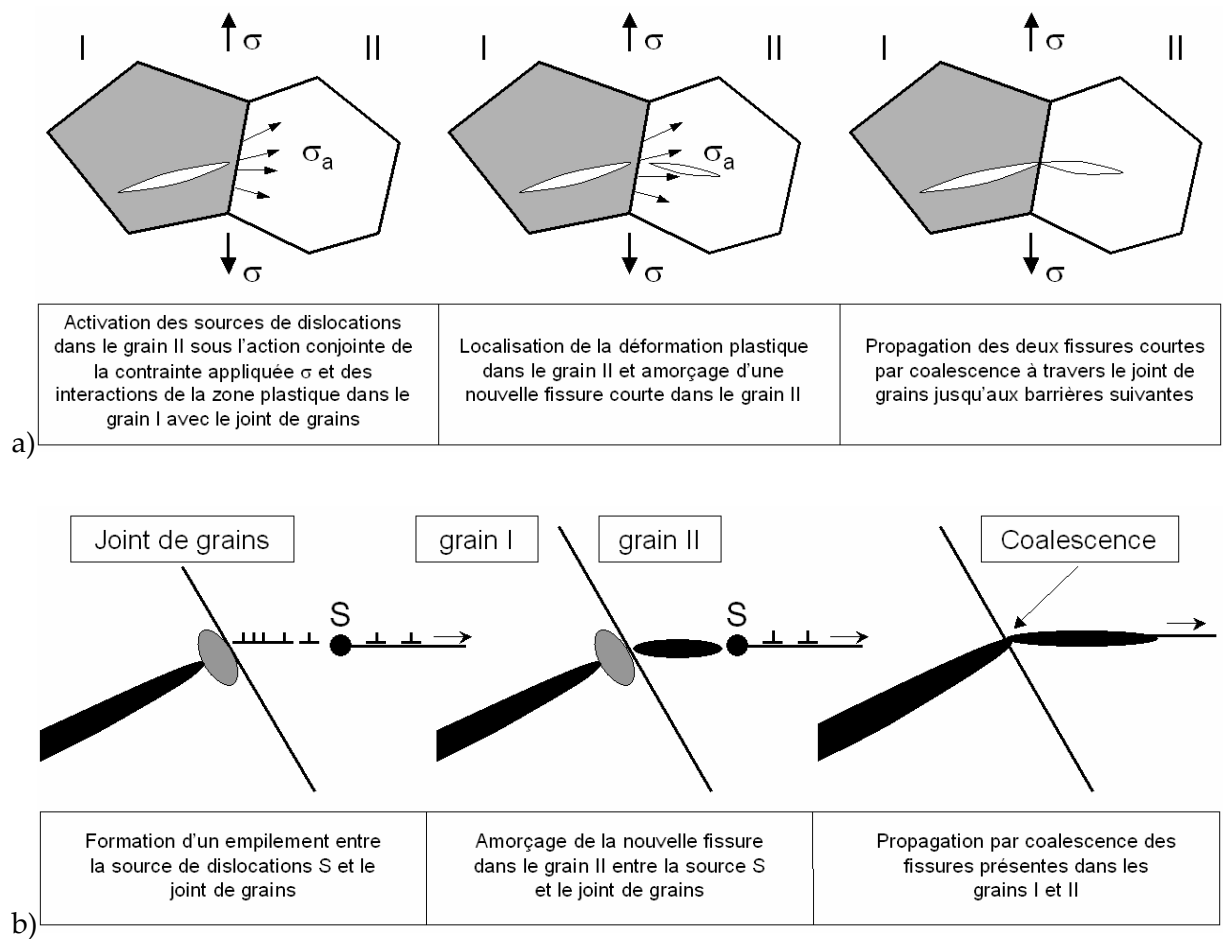


Figure IV-21 : a) Schéma de propagation des fissures courtes à travers les barrières microstructurales, b) Activation des sources de dislocations et création d'un empilement sur l'obstacle structural précédant la coalescence avec la fissure existante [Stolarz, 2000].

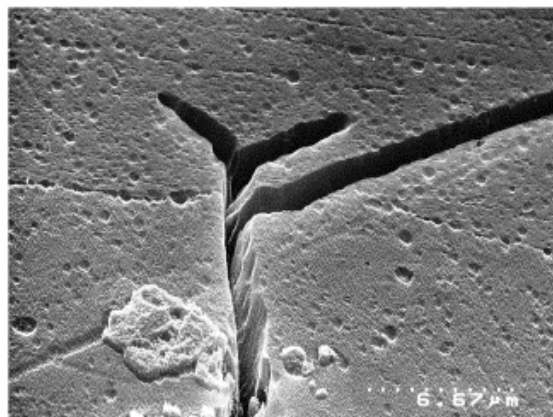


Figure IV-22 : Branchement d'une fissure à la traversée d'un joint de grains. L'axe de sollicitation est horizontal [Halliday, 2003].

Fissures microstructuralement courtes :

La propagation des fissures de fatigue microstructuralement courtes est discontinue d'un grain à l'autre. Les fissures avancent par une succession d'étapes (Figure IV-21). Une fois le défaut microscopique créé, la fissure s'arrête à une certaine distance d'une interface. Cette interface agit comme une barrière. Les dislocations ne peuvent pas la franchir : elles s'accumulent, créant ainsi une concentration de contraintes. Une source peut alors être activée dans le grain voisin avec activation du glissement dans la direction du joint de grains. Un embryon de fissure est créé dans le grain voisin. Les dislocations s'empilent entre le joint de grains et la source. La densité de dislocations augmente dans cette zone ; la déformation s'accumule. Il s'en suit une rupture mécanique du ligament compris entre les deux fissures. Chaque nouvelle barrière est moins efficace, jusqu'à entrer dans le régime des fissures longues. Dans le cas du 2024-T351, le franchissement d'un joint de grains peut donner lieu au branchement de la fissure (Figure IV-22) [Halliday, 2003].

Fissures mécaniquement courtes :

Les fissures mécaniquement courtes sont des fissures de taille inférieure à l_0 , la taille de la zone plastique cyclique : $l_0 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Delta K_{th}}{\Delta \sigma_c} \right)^2$ avec ΔK_{th} le seuil du facteur d'intensité des contraintes ($4 \text{ MPa.m}^{1/2}$) et $\Delta \sigma_c$ la limite d'endurance (240 MPa). Cette longueur critique l_0 vaut environ $100 \text{ }\mu\text{m}$ pour l'alliage 2024-T351 [Wan, 2000]. Il convient de souligner toutefois que la notion de fissures mécaniquement courtes est difficile à appliquer lorsque le facteur de forme des grains est important.

Fissures chimiquement courtes :

Une étude s'est intéressée au cas des fissures chimiquement courtes sur l'alliage 2024-T351 [Wan, 2000]. Les essais sont conduits dans NaCl 0.5 M, 10 Hz, R=0.1 et 0.5 et trois concentrations d'oxygène : 0, 7 et 30 ppm. L'effet des fissures chimiquement courtes, c'est à dire le fait que la vitesse de fissuration décroît lorsque la longueur de la fissure augmente est limité aux faibles valeurs de ΔK et R et est plus prononcé pour des fortes concentrations en oxygène. Cette étude a mis en évidence un facteur 2 entre les vitesses de propagation des fissures courtes et des fissures

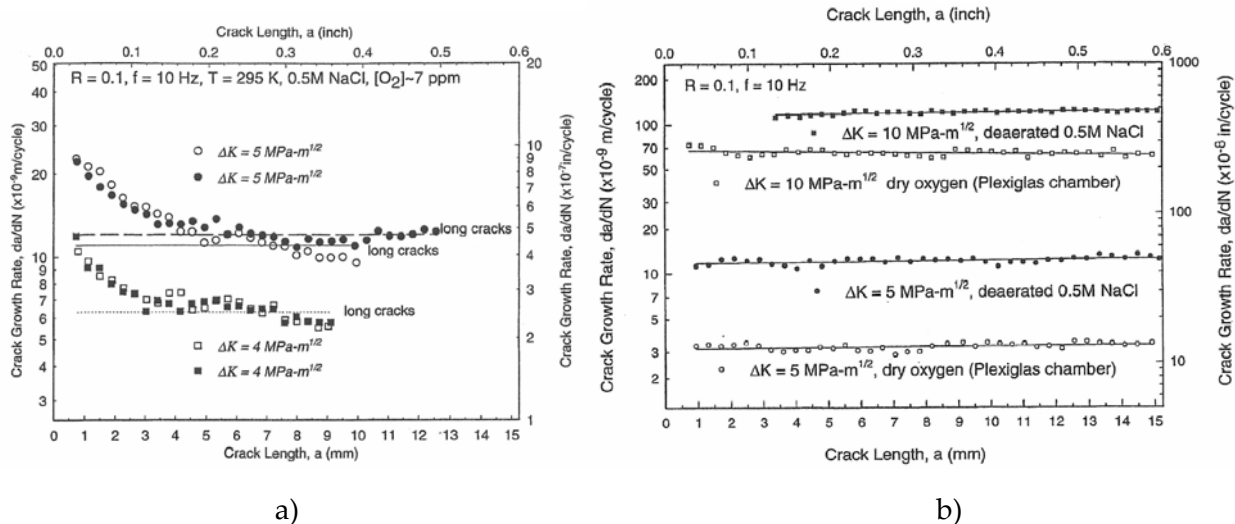


Figure IV-23 : Vitesse de propagation en fonction de la longueur de la fissure : a) pour deux niveaux de ΔK (4 et $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) dans NaCl 0.5 M, 7 ppm O_2 : l'effet fissure courte est visible jusqu'à 3.5 mm pour $\Delta K=4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ et jusqu'à 4.5 mm pour $\Delta K=5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$; b) pour deux niveaux de ΔK (5 et $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) dans NaCl 0.5 M, 7 ppm O_2 : il n'y a pas d'effet fissure courte en l'absence d'oxygène [Wan, 2000].

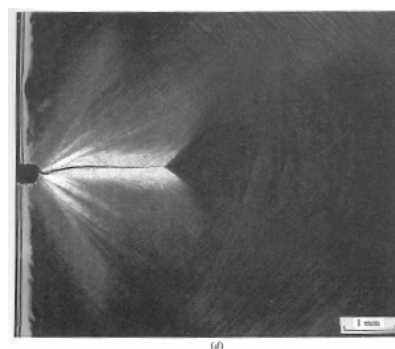
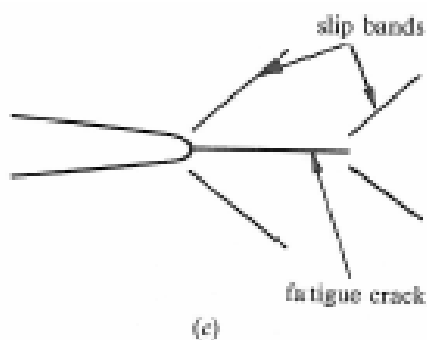


Figure IV-24 : Propagation dans le stade II.

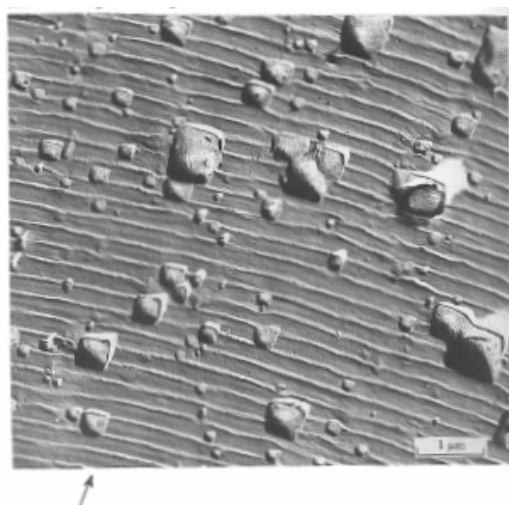


Figure IV-25 : Formation de stries sur l'alliage 2024-T3 [Suresh, 1991].

longues (Figure IV-23a). L'effet est observé dans NaCl avec 7 ppm d'O₂ jusqu'à 5 MPa.m^{1/2} et dans NaCl avec 30 ppm d'O₂ jusqu'à 8 MPa.m^{1/2} et R=0.1. La limite entre fissure chimiquement courte et fissure longue est estimée à 3.5 mm à 4 MPa.m^{1/2} et à 4.5 mm à 5 MPa.m^{1/2}. Cet effet n'apparaît pas dans O₂ sec ni dans NaCl désaéré (Figure IV-23b). L'effet de la fréquence est peu significatif (entre 0.5 Hz et 10 Hz). L'auteur, grâce à un modèle estimant la concentration en oxygène en pointe de la fissure corrèle cet effet fissure courte avec la présence d'oxygène dissous en fond de fissure. Le transport de l'oxygène étant surtout assuré par les mouvements de convection dus à la sollicitation cyclique, **cet effet disparaît pour des rapports de charge plus importants (R≥0.5)**. Cette étude met en évidence l'importance de l'oxygénation du fond de fissure sur la vitesse de fissuration.

Dans notre étude, il convient de rappeler que les défauts de corrosion localisée sont à l'échelle d'un grain. Les fissures sont microstructuralement courtes, mécaniquement courtes et chimiquement courtes.

1.3.2.1.2 Stade II

Dans le régime de Paris, la taille de la zone plastique est supérieure à la taille de plusieurs grains, la déformation est homogène. La rupture est « macroscopiquement » plane (perpendiculaire à la direction de chargement) par un mécanisme d'émoussement (Figure IV-24). La fissuration est transgranulaire ductile : le métal se déchire progressivement. Des **stries** apparaissent sur le faciès (Figure IV-25). Elles forment des bandes micro-ductiles serrées, parallèles entre elles et perpendiculaires à la direction de propagation. Il faut plusieurs cycles pour atteindre une déformation plastique cumulée suffisante pour faire propager la fissure et former une strie. Le matériau stocke au fur et à mesure des cycles la déformation jusqu'à atteindre une valeur critique qui dépend de la capacité du matériau à s'écrouir. Toute l'énergie accumulée sert à créer la surface libre et à faire avancer la zone plastique.

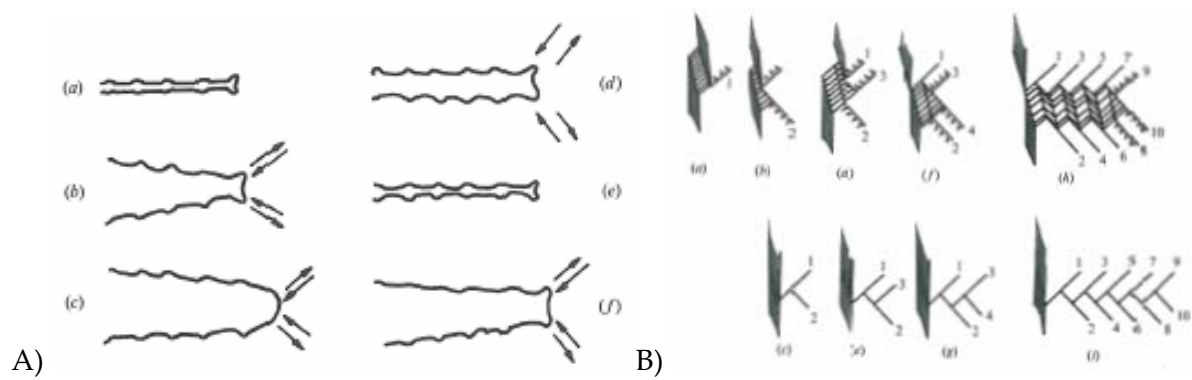


Figure IV-26 : A) modèle de Laird de l'émoussement plastique qui conduit à la propagation de fissure dans le stade II. a) charge nulle, b) faible charge en traction, c) charge maximale en traction, d) chargement retour, e) charge maximale en compression, f) faible charge de traction du cycle suivant. Les flèches indiquent la direction de glissement ; B) glissement alterné de Neumann qui conduit à la propagation de fissure dans le stade II.

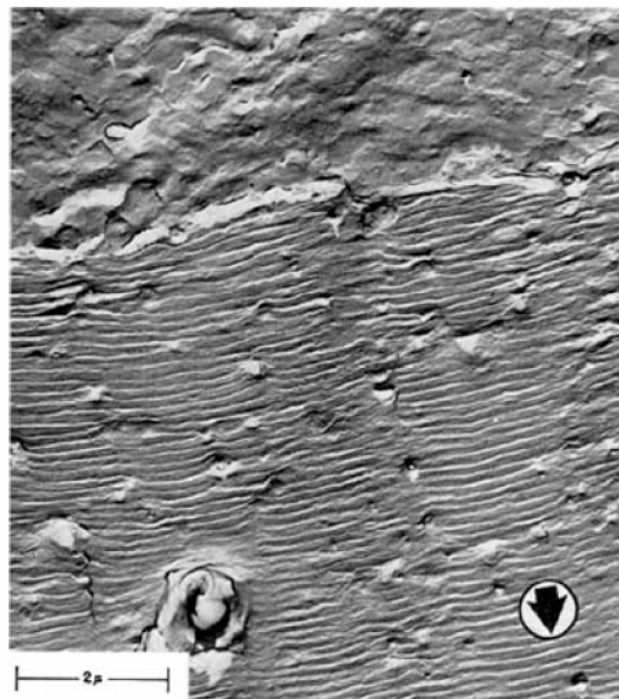


Figure IV-27 : Faciès de rupture d'un alliage 2024-T3 testé en fatigue dans le vide (en haut) et dans l'air (en bas). La flèche indique la direction de propagation (Meyn, 1968) dans [Petit, 2002].

Mécanismes de formation des stries

Deux modèles sont communément évoqués pour expliquer la formation de stries : un mécanisme par **émoussement plastique** (Laird) (Figure IV-26a) et un mécanisme par **glissement alterné** (Neumann) (Figure IV-26b). De nombreuses études se sont attachées à relier la distance entre deux stries consécutives avec la propagation par cycle. La formation de stries et leur espacement sur le faciès de rupture dépend du matériau, de l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes, de l'état de contrainte et de l'**environnement**. Les matériaux testés sous vide ne présentent pas de stries (Figure IV-27), ce qui tend à montrer que, quel que soit le mécanisme élémentaire (émoussement plastique ou glissement alterné), une oxydation ou une adsorption d'espèces chimiques en fond de fissure est nécessaire pour créer l'irréversibilité entraînant la formation de stries.

Effet de fermeture

Un phénomène peut retarder la propagation d'une fissure en fatigue : on parle **d'effet de fermeture (induit par la plasticité)**. La propagation des fissures ne dépend pas seulement des conditions en pointe de fissure mais aussi du contact des lèvres de la fissure en arrière du front de propagation, c'est à dire de l'histoire de la fissure (chargement, longueur, état de contrainte). Lors de l'avancée de la fissure, les zones déformées préalablement qui ont conduit à cet incrément de propagation restent dans le matériau en arrière du front de propagation. Seule la partie élastique de la déformation est relâchée lors de la rupture. Comme la longueur de la fissure augmente, la taille de la zone plastique en pointe de fissure augmente, une enveloppe des zones plastiques peut être tracée (Figure IV-28a). Cette zone plastifiée à la pointe de la fissure induit un champ de contraintes résiduelles de compression qui conduit à une fermeture partielle de la fissure pendant une partie du cycle de chargement (traction) et induit la diminution de la force motrice apparente d'avancée de la fissure. Cet effet a été découvert par Elber dans les années 70 sur des tôles fines de 2024-T3. Pour le corriger, on introduit un facteur d'intensité des contraintes effectif K_{eff} qui permet de rationaliser l'effet du rapport de charge. Pour le 2024-T3, pour un ΔK compris entre 13 et 40 MPa.m^{1/2} et une fréquence comprise entre 1 et 30 Hz, une relation entre le K_{eff} et le rapport de charge a été établie : $K_{eff}/K_{max}=0.5+0.1R+0.4R^2$ [Suresh, 1991].

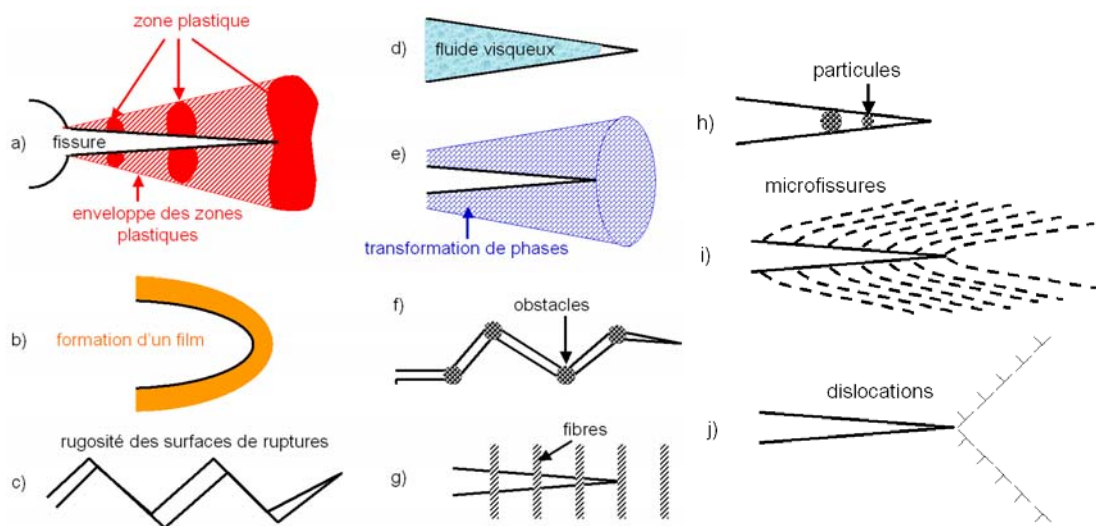


Figure IV-28 : Illustration schématique des mécanismes pouvant retarder la propagation des fissures pour des essais à amplitude constante. Effet de fermeture induit a) par la plasticité, b) par la formation d'oxyde, c) par la rugosité des surfaces de rupture, d) par la présence de fluide visqueux, e) par la transformation de phase ; Retard induit f) par un changement de direction de propagation, g) par la formation de pont entre les fibres, h) par le piégeage de particules, i) par écrantage par des microfissures, j) par écrantage par les dislocations.

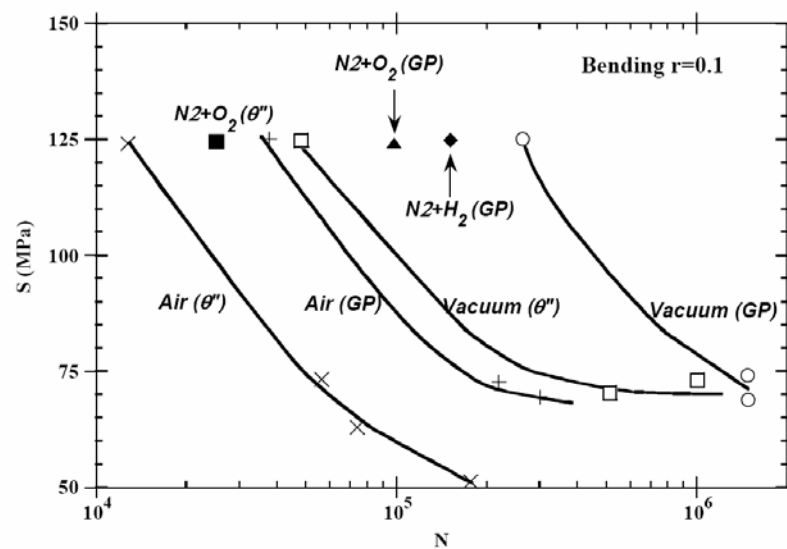


Figure IV-29 : Influence de différents environnements gazeux sur la résistance à la fatigue de l'alliage Al-4%Cu contenant des zones GP ou des précipités θ'' (Bouchet, 1975) dans [Petit, 2002].

Plusieurs autres phénomènes peuvent retarder la propagation d'une fissure de fatigue (Figure IV-28) : des effets de fermeture induits par la **formation d'oxydes** dans la fissure (Figure IV-28b) ou un retard dû à une **multifissuration** (Figure IV-28i).

Effet de l'état de durcissement structural de l'alliage

Les effets de l'état de durcissement structural de l'alliage sur le mode de glissement et sur l'endommagement assisté par l'environnement en pointe de fissure sont encore mal compris, en particulier dans le cas des alliages de la famille des 2xxx, pour lesquels les différents auteurs font état d'observations parfois contradictoires. Gangloff et al. ont établi une corrélation entre la résistance à la fissuration en fatigue en milieu humide et la microstructure pour deux alliages de cette série : le 2024-T351 et un alliage Al-Cu-Mg-Li [Bray, 2001]. En faisant varier le traitement thermique de ces deux alliages, ils constatent que **les alliages sur-revenus sont moins résistants à la fatigue**. La plus grande résistance à la fatigue des états sous-revenus est corrélée avec la présence de clusters de particules et diminue avec la dissolution de ces clusters et/ou la formation et l'augmentation du nombre des précipités S'. Cet effet de la microstructure est très prononcé aux faibles ΔK ($< 10 \text{ MPa.m}^{1/2}$) et faibles rapport de charge R ($R=0.1$) et, dans le cas des alliages 2xxx, persiste pour des valeurs de R élevées ou après avoir corrigé l'effet de fermeture par une analyse en ΔK_{eff} .

Un des mécanismes communément accepté pour expliquer la propagation en fatigue pure **au seuil** dans les alliages d'aluminium est le glissement alterné, plus ou moins réversible. L'aluminium pur ayant une forte énergie de faute d'empilement, le glissement dévié est favorisé. Le glissement a lieu sur des systèmes multiples et peut être relativement irréversible. Les **clusters** qui se forment dans les alliages d'aluminium vieillis naturellement et qui évoluent pendant le vieillissement initial **peuvent localiser le glissement dans un unique plan** comme les précipités ordonnés cisailables mais, dans ce cas, à cause d'effets de composition locale qui retardent le glissement dévié. **Cette géométrie de glissement favorise la réversibilité du glissement pendant le chargement cyclique et ainsi réduit l'endommagement en fatigue**. Quand les clusters se dissolvent et/ou que les précipités ordonnés forment des précipités de taille non cisailable, le glissement plan commence à s'homogénéiser et l'endommagement irréversible en fatigue est favorisé. Lorsque l'on poursuit le vieillissement, le nombre et la taille des précipités augmentent, retardant le glissement plan réversible, ce qui augmente l'endommagement en fatigue et la

vitesse de fissuration. L'effet du vieillissement est le même pour les deux alliages (Al-Cu-Mg et Al-Cu-Mg-Li), ce qui suggère que les mêmes changements microstructuraux sont responsables de l'augmentation puis de la baisse de la résistance à la fatigue avec le vieillissement.

La figure IV-29 illustre une courbe d'endurance dans différents environnements gazeux pour un alliage Al-4%Cu présentant deux microstructures différentes : des zones GP dans un état sous-revenu et des précipités θ'' pour un revenu au pic de durcissement. Pour chacun des environnements, les alliages présentant des zones GP sont plus résistants que les alliages avec des précipités θ'' . Nous pouvons également constater l'effet du milieu sur ces courbes. Pour chacune des microstructures, la courbe à l'air est décalée vers la gauche par rapport à la courbe sous vide et dans le cas de précipitation θ'' , il n'est pas possible de définir de limite en fatigue à l'air.

1.3.2.2 Mécanismes de propagation en FC :

Le mécanisme de rupture transgranulaire en fatigue pure n'est pas connu. En effet, la formation de facettes de 0.5 μm lisses sur le faciès n'est pas expliqué. Il n'est donc pas possible de donner un mécanisme de rupture en FC. Dans la suite, les principales tendances bibliographiques en FC sont présentées.

1.3.2.2.1 Effet de l'environnement sur l'effet de l'état de durcissement structural de l'alliage

L'environnement affecte l'endommagement plastique cyclique et complique la dépendance entre la vitesse de propagation et le vieillissement présentée précédemment. Pour les 7xxx sollicités dans l'air humide, où l'hydrogène peut affecter l'endommagement, le vieillissement influence différemment le régime de Paris et le régime près du seuil. **A faible ΔK , la vitesse de fissuration augmente et le seuil de propagation diminue avec le vieillissement.** Cet effet a également été observé pour le 2024 et les Al-Cu-Mg-Li. Dans les 7xxx, la meilleure résistance à la fissuration dans l'état sous-revenu est expliquée par les effets de fermeture et de « deflection » induit par le glissement plan réversible caractéristique de ces microstructures. Par contre, dans le cas du 2024, les phénomènes de « deflection » sont peu importants et l'effet du revenu à faible ΔK persiste à R élevé et après avoir corrigé l'effet de fermeture. L'effet bénéfique du sous revenu à faible ΔK n'est donc pas expliqué de manière convaincante. **Dans le régime de Paris**, pour les 7xxx, on observe un effet inverse du revenu : **la vitesse de fissuration diminue avec le revenu.** Le glissement plan réversible dans les alliages sous-revenu favoriserait le transport de l'hydrogène

depuis de la pointe de la fissure, augmentant l'endommagement en fatigue et la vitesse de fissuration. Augmenter le vieillissement rend les précipités moins cohérents, ce qui entraîne l'homogénéisation du glissement et donc diminuerait l'effet de l'hydrogène. Pour les 2xxx, cet effet bénéfique du revenu dans le régime de Paris n'est pas observé, ce qui peut refléter une sensibilité à l'hydrogène différente par rapport aux alliages 7xxx. Les mécanismes à l'origine de l'effet bénéfique ou néfaste du revenu sur la vitesse de fissuration dans les alliages d'aluminium à durcissement structural sont encore mal compris (effet de l'environnement, effet de fermeture, effet du ΔK , interactions dislocations, clusters de solutés, lacunes, zones GPB, précipités).

L'effet de l'environnement sur la localisation du glissement a également été étudié du point de vue du **chemin cristallographique de fissuration** grâce à des études EBSD [Ro, 2007]. **Dans le vide** ou dans O_2 pur, près du seuil, dans le cas d'alliages 2xxx sous-revenu, le faciès de rupture présente des **facettes cristallographiques tortueuses selon {111}** quelque soit la structure des sous grains, la texture et la taille des grains. Le mécanisme est basé sur la localisation de la déformation dans les bandes de glissement selon les plans {111} à cause des précipités cohérents (Al-Li) ou des clusters de particules (2024-T351) présents dans les alliages à durcissement structural à l'état sous revenu. Sur un 2090 revenu au pic de dureté, de multiples facettes selon {111} ont été observées dans un seul grain. Le chemin de fissuration dans le vide est très tortueux. **Dans un environnement humide** (environnement hydrogénant) sur des alliages de la famille des 2xxx, les faciès sont toujours transgranulaires mais très différents de ceux observés dans le vide, plus plats, nettement moins tortueux. Le changement d'orientation de la fissuration reflète un changement de mécanisme. Les orientations sont complexes, **aucune facette selon {111}** n'a été observée. La plupart des facettes, dans le cas du 2090 sollicité dans NaCl désaéré, suit des plans d'indices élevés {521}. Des facettes suivant {100} ont été observées dans le 2024-T351, ce mode de rupture peut être attribué à un mécanisme de glissement alterné. Les différents mécanismes de fragilisation par l'hydrogène ont été passés en revue pour permettre d'expliquer la cristallographie des faciès de rupture sans permettre de conclure précisément pour chacun des alliages étudiés [Slavik, 1996].

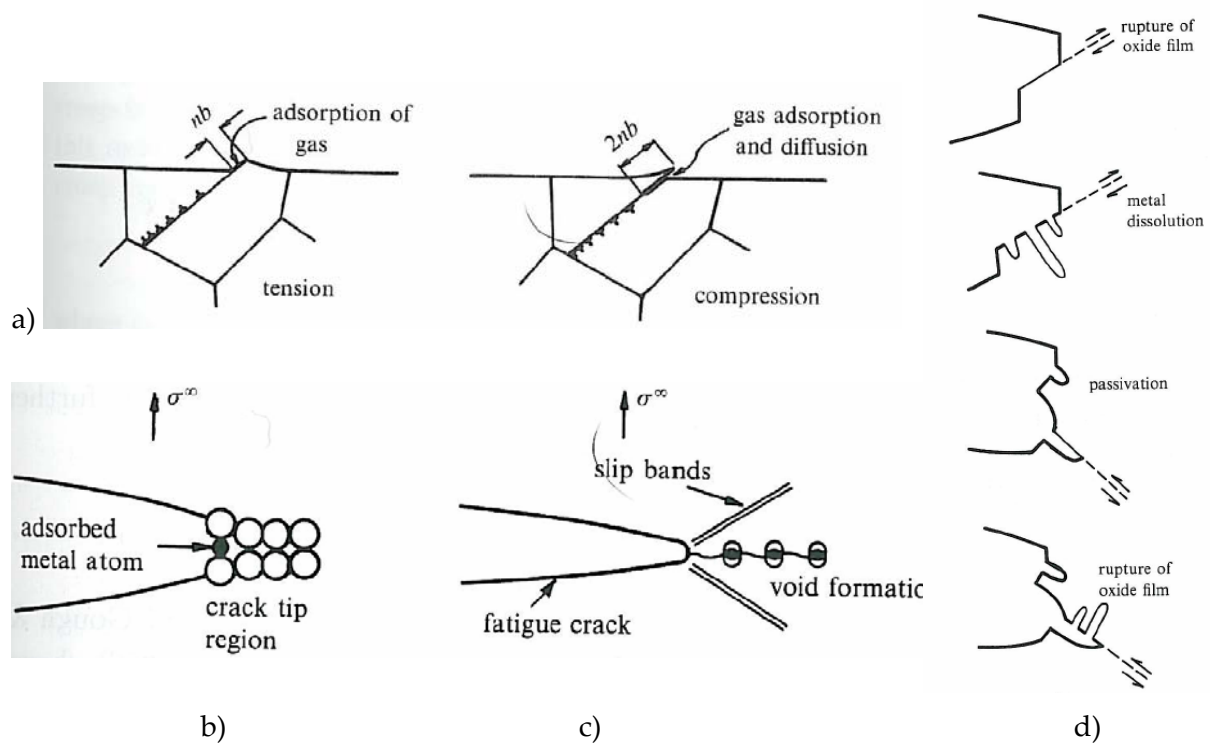


Figure IV-30 : a) adsorption d'espèces ; b) fragilisation par décohésion ; c) fragilisation due à l'augmentation locale de la plasticité et croissance de cavités ; d) « Slip dissolution » en fatigue [Suresh, 1991].

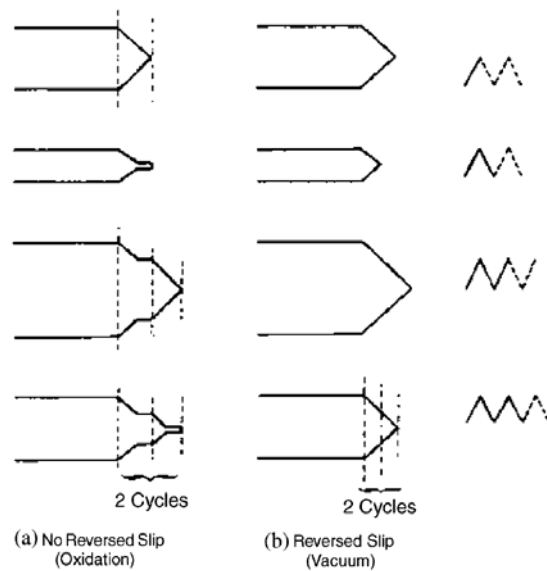


Figure IV-31: Effet de l'environnement sur le glissement : formation d'un film d'oxyde et mécanisme de glissement alterné [Suresh, 1991].

1.3.2.2.2 Mécanismes de FC :

Trois mécanismes sont communément évoqués : la **propagation plastique transgranulaire assistée par l'absorption d'hydrogène**, la **dissolution anodique assistée par la déformation plastique** et la **formation d'un film de surface**. En milieu aqueux, ces trois phénomènes peuvent agir simultanément, ce qui rend la détermination du mécanisme prépondérant plus difficile.

- 1) Le mécanisme de rupture souvent retenu en FC (transgranulaire ou intergranulaire) est la « **fragilisation par l'hydrogène** ». Il ne faut cependant pas comprendre le terme « fragilisation » comme désignant uniquement la décohésion, comme dans les matériaux réellement fragiles (Si non précrouis à basse température). Cette dénomination provient de l'observation de facettes planes sur les faciès de rupture. Cette impression de planéité dépend de l'échelle d'observation et est subjective. Pour expliquer l'origine de ces facettes, deux phénomènes microscopiques sont généralement évoqués : (i) la **décohésion pure** le long de plans cristallographiques de bas indices ou le long de joints de grains (Figure IV-30b) et (ii) la **localisation de la déformation** qui produit un cisaillement intense et finalement des facettes {111} (mécanisme HELP présenté dans le chapitre III) (Figure IV-30c). Dans les deux cas, il s'agit de mécanismes de CSC. On peut alors se demander le rôle de la déformation plastique cyclique. La zone de déformation plastique cyclique est confinée près de la pointe. Les concentrations en hydrogène dans cette zone endommagée sont mal connues en raison de la diffusion (désorption) rapide de l'hydrogène pendant les mesures et de la taille de cette zone. L'étude de l'influence de la fréquence et de l'activité de l'hydrogène sur les vitesses de propagation, surtout étudié dans les alliages 7xxx, montrent un contrôle par la diffusion de l'hydrogène dans la zone endommagée [Gingell, 1997] [Holroyd, 1983] [Gangloff, 2002]. **Le mécanisme microscopique de rupture transgranulaire n'est pas connu à l'heure actuelle.** L'absence de facettes {111} en milieu hydrogénant suggère que la propagation a lieu le long de parois denses de cellules de dislocations, en présence d'hydrogène. La séparation des mécanismes en décohésion/HELP est trop simple pour comprendre vraiment l'origine de la rupture.
- 2) Un autre mécanisme est basé sur la **dissolution anodique** du métal. La sollicitation cyclique facilite la rupture du film d'oxyde par formation de marches de glissement, par frottement des lèvres de la fissure ou par concentration de contraintes en pointe de fissure. La propagation se

fait par dissolution de la surface exposée à chaque cycle. L'émoussement continu de la fissure contribue à augmenter l'irréversibilité du glissement (version cyclique du slip dissolution model) (Figure IV-30d). La dissolution anodique facilite la propagation en volume et diminue l'effet de barrière des interfaces. Sous chargement cyclique, le frottement des lèvres de la fissure, le pompage du milieu aqueux vers le fond de la fissure, l'émoussement et le « re-affutage » (re-sharpening) continu de la pointe de la fissure influencent fortement la vitesse de dissolution anodique.

3) Un dernier mécanisme concerne la **formation d'un film d'oxyde** de surface. Ce film peut être à l'origine de deux effets contraires :

- l'oxydation et/ou l'adsorption d'espèces sur la surface fraîche **augmente l'irréversibilité** du glissement dans le milieu par rapport au vide en empêchant le « resoudage » des surfaces fraîches de la fissure (Figure IV-31). La présence d'oxygène modifie aussi les surfaces de rupture : la fissuration est plus lisse, moins facettée que dans le vide. Ceci permet d'expliquer une augmentation de la vitesse en milieu oxygéné à faible ΔK .
- la formation d'oxyde épais induit une **augmentation de l'effet de fermeture**. Pour expliquer l'effet de l'environnement sur le comportement des fissures de fatigue près du seuil, l'oxydation des surfaces de rupture est évoquée. Pour de faibles ΔK et R , le contact répété des lèvres de la fissures (mode mixte, rugosité microscopique, effet de fermeture induit par la plasticité) casse et reforme continuellement le film d'oxyde derrière le front de fissure. Ce « frottement » peut conduire à la formation de couche d'oxyde d'épaisseur 20 fois plus élevée que celle formée dans le même environnement sans fatigue. L'ouverture du fond de fissure étant de cet ordre de grandeur, il est possible que le film d'oxyde ressoude complètement la fissure. Pour des ΔK élevés, la vitesse de propagation est trop rapide pour induire une oxydation suffisante.

1.3.2.2.3 Mécanismes de FC retenus dans le cas des alliages de la famille des 2xxx

Le mécanisme de fragilisation par l'hydrogène a été retenu pour la FC des alliages Al-Li-Cu (2090). Trois arguments en faveur de ce mécanisme sont avancés.

- Piascik et al. constatent une augmentation de la vitesse de propagation pour de **très faibles concentrations en eau** (1 à 10 ppm) au seuil de propagation, pour un rapport de charge élevé.

Dans les Al-Zn-Mg, une pré-exposition dans l'air humide est aussi néfaste qu'un essai réalisé complètement en environnement humide. L'important effet d'un très faible taux d'humidité constitue la différence majeure entre CSC et FC dans les alliages d'aluminium. A cette faible pression en vapeur d'eau (0.01 Pa), la condensation de l'eau et la dissolution anodique de l'aluminium sont improbables [Piascik, 1991].

- De plus, la **dépendance de la vitesse de propagation avec la pression en vapeur d'eau** est compatible avec un mécanisme plastique assisté par l'absorption d'hydrogène. Ceci a également été constaté sur les alliages Al-Cu-Mg et Al-Cu-Li [Ro, 2007]. La courbe da/dN en fonction de P_{H_2O}/f présente deux régimes de propagation. Dans un premier temps ($0.02 < P_{H_2O}/f < 2 \text{ Pa.s}$), da/dN est proportionnelle à P_{H_2O}/f : la cinétique de fissuration semble gouvernée par le transport des molécules d'eau. Puis entre 100 et 1000 Pa.s, da/dN augmente plus graduellement avec P_{H_2O}/f jusqu'à atteindre un plateau : la fissuration semble limitée par la diffusion de l'hydrogène et la saturation des réactions de surface (Figure IV-32).
- Enfin, **l'oxygène pur n'a pas d'effet** sur la vitesse de propagation. La propagation dans O_2 est identique à celle dans le vide. Cette observation a également été faite sur le 2024-T351 dans le cas des fissures longues [Wan, 2000]. Des analyses par spectrométrie Auger ont mis en évidence la formation d'un film d'oxyde mais l'effet de ce film sur la vitesse de propagation est mal compris. En milieu aqueux, la vitesse de fissuration diminue dans les conditions qui stabilisent les films de surface et défavorisent l'entrée de l'hydrogène c'est à dire sous polarisation cathodique, quand on ajoute Li_2CO_3 ou quand on diminue la fréquence [Piascik, 1991].

En résumé, **pour le 2090**, l'effet endommageant de la vapeur d'eau est associé à un mécanisme de **fragilisation par l'hydrogène**.

Une autre étude propose également le mécanisme de fragilisation par l'hydrogène mais pour expliquer l'effet de la **pré-corrosion** sur la propagation aux forts ΔK et forts R [Kermanidis, 2005]. La pré-corrosion induirait une accélération du stade III de propagation au dépend du stade II de propagation des fissures longues. La transition entre le stade I et II (fissures courtes/fissures longues) a lieu pour des longueurs de fissures plus petites.

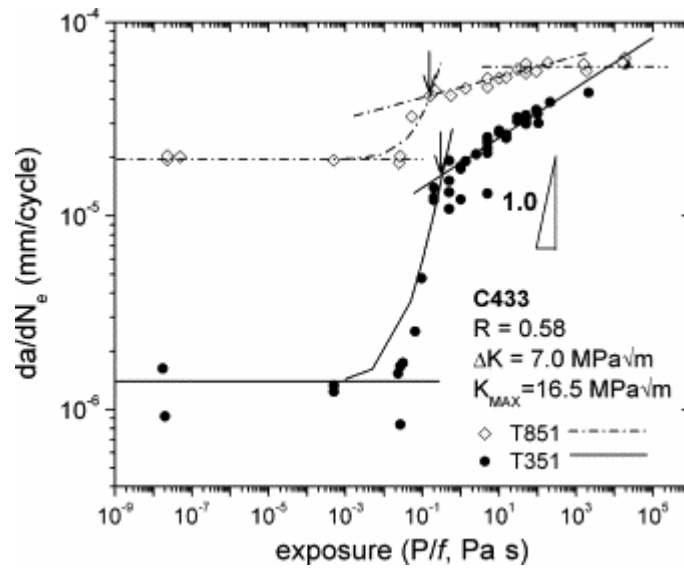


Figure IV-32 : Dépendance de la vitesse de fissuration da/dN en fonction du rapport p_{H_2O}/f pour un alliage Al-4.0Cu-1.4Mg-0.6Mn à l'état T351 et T851 à $\Delta K=7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $K_{\max}=16.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ et $R=0.58$ [Ro, 2007].

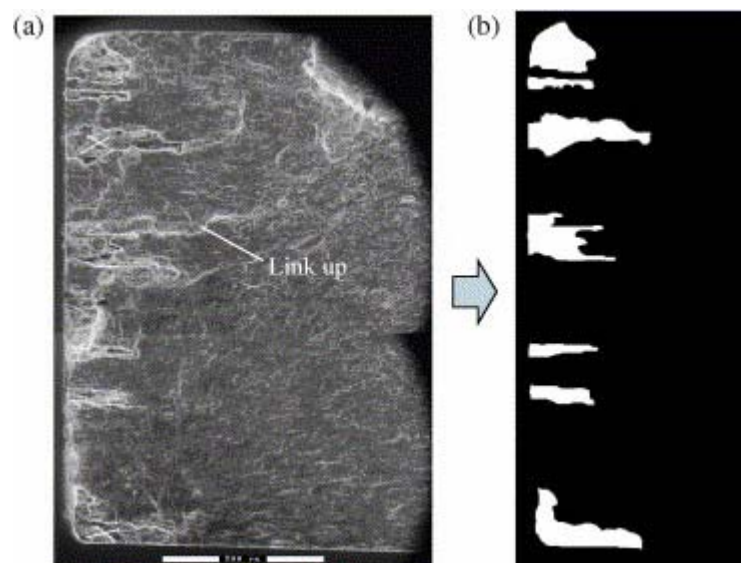


Figure IV-33 : a) Faciès de rupture montrant les différents sites d'amorçage des fissures ; b) représentation binaire des piqûres [Walde, 2005].

Dans le cas de l'alliage 2024-T351, une étude privilégie le mécanisme de dissolution anodique. Khobaib et al. constatent que la vitesse de fissuration dans NaCl est très supérieure à la vitesse de fissuration de cet alliage dans l'eau. Ils constatent de plus qu'en présence d'inhibiteurs, le comportement de l'alliage dans NaCl est similaire à celui observé à l'air. L'ajout d'inhibiteur pendant la propagation arrête et retarde la propagation. L'effet des inhibiteurs est expliqué par la compétition entre les ions NO_3^- et Cl^- dans la formation d'un film passif, non déstabilisé par les ions chlorures.

1.3.3 Les modèles de propagation

1.3.3.1 Dans le stade I

Différents modèles de propagation des fissures courtes ont été développés en tenant compte des interactions entre les piqûres et les fissures (Figure IV-33) : modèles basés sur le Multiple Site Damage [Shi, 2003], modèle de liaison des zones plastiques [Walde, 2005].

1.3.3.2 Dans le stade II

Pour s'affranchir de l'effet de fermeture et des difficultés associées, des modèles « unifiés » ont été proposés utilisant des paramètres combinés (ΔK , K_{\max}) pour décrire la force motrice de la propagation des fissures de fatigue dans les alliages d'aluminium. Le comportement des fissures physiquement courtes et des fissures longues peut ainsi être traité en utilisant une loi unique (Figure IV-34).

Ces trois formules empiriques s'appliquent bien pour $R=0.1$, surtout celle de Kujawski, mais moins pour $R=0.6$ ou 0.7 . Le paramètre employé par cet auteur $(\Delta K.K_{\max})^{1/2}$ est plutôt astucieux, il permet de comparer les courbes da/dN en s'affranchissant du rapport de charge [Kujawski, 2001b] [Maymon, 2005b]. Il n'existe pas de modèle comparables décrivant la FC.

$$\frac{da}{dn}(\text{m/cycle}) = A \left(K_{\max} - K_{\max}^{\text{th}} \right)^n \left(\Delta K_{\max} - \Delta K_{\max}^{\text{th}} \right)^m$$

$$A = 1.08033357 \times 10^{-10}$$

a) $n = 1.968271$
 $m = 1.680724$
 $K_{\max}^{\text{th}} = 2.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$
 $\Delta K_{\max}^{\text{th}} = 1.75 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$
 $K_{\max} = \frac{\Delta K}{1-R}$

$$\frac{da}{dN}(\text{m/cycle}) = C (PK)^m$$

b) $PK = (\Delta K \times K_{\max})^{0.5}$
 $C = 7.648179 \times 10^{-12}$
 $m = 4.05$
 $K_{\max} = \frac{\Delta K}{1-R}$

$$\frac{da}{dN}(\text{mm/cycle}) = \frac{C (\Delta K)^n}{\left(1 - \frac{\Delta K}{(1-R) K_c} \right)^q}$$

c) $C = 6.054 \times 10^{-12}$
 $n = 3$
 $q = 1$
 $K_c = 1181 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

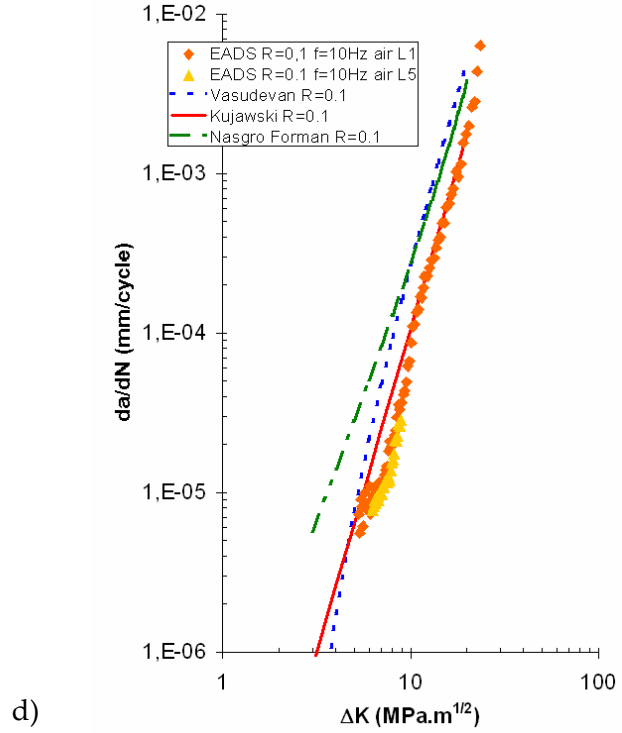


Figure IV-34 : modèles analytiques : a) Modèle de Vasudevan et Sadananda ; b) Modèle de Kujawski [Kujawski, 2001a]; c) « Modèle » de NASGRO Forman [Maymon, 2005a], d) comparaison des modèles et des données expérimentales obtenues au CCR Suresnes [Pachoutinsky, 2005].

1.4 Synthèse des résultats de la partie bibliographique et positionnement de notre étude de fatigue corrosion :

Nous avons effectué une présentation générale, rapide, des principales caractéristiques macroscopiques de la fatigue corrosion ainsi que des mécanismes microscopiques. On peut retenir que :

- L'**amorçage**, susceptible de représenter l'essentiel de la durée de vie, est dans notre cas **très rapide** puisqu'au bout de 7 h d'immersion en milieu NaCl 0.5 M, des défauts de surface pouvant servir d'amorces mécaniques sont formés. La transition entre les **piqûres sévères** obtenues pour des durées d'immersion importantes ou dans des milieux très oxydants et les fissures de fatigue est déjà **bien documentée**. Elle est décrite comme une compétition entre la désoxygénation (O_2 étant le moteur de l'avancée d'une piqure par dissolution anodique) et la vitesse de propagation en fatigue à l'air. **Notre étude se concentre sur l'effet mécanique des défauts de surface, très fins, de corrosion intergranulaire, de taille inférieure au grain présentant une géométrie telle que le milieu est rapidement confiné** (200 μm de profondeur sur quelques centaines de nanomètres d'épaisseur).
- La **propagation des fissures longues** est déjà **largement étudiée** par des essais sur des éprouvettes CT pré-fissurées. Il faut souligner la particularité des alliages d'aluminium liée à la forte tendance de cet élément à former un oxyde. La formation d'un film d'oxyde peut, **en milieu humide** (gaz contenant de la vapeur d'eau ou milieu aqueux), libérer de l'**hydrogène** qui, en diffusant dans la zone plastique, modifie considérablement les mécanismes de propagation transgranulaire. **Les vitesses de propagation sont alors au moins un ordre de grandeur plus élevées que sous ultravide**. La nocivité du milieu dépend de sa capacité à générer de l'hydrogène absorbé, dont l'effet est limité par le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le cristal. Un **milieu NaCl 0.5 M** peut, du point de vue de la propagation être considéré comme un **milieu modèle hydrogénant**. Les essais réalisés sous air humide (air ambiant) sont des essais de FC mais avec des quantités d'hydrogène plus faibles. Du point de vue des mécanismes de rupture microscopique, **l'hydrogène a un effet remarquable sur les trajets de propagation**. Dans les alliages à durcissement structural (dont le 2024), présentant du glissement plan en fatigue par cisaillement de précipités (à bas ΔK), les facettes sur les faciès de rupture sous ultravide sont principalement parallèles à {111}. Ceci démontre une

propagation par cisaillement intense. Par contre, en présence d'hydrogène, l'orientation des facettes est quelconque. Elles maintiennent leur apparente planéité (à l'échelle de l'observation du MEB), ce qui amène à parler de « fragilité ». Il ne s'agit pas de décohésion car les surfaces ne sont pas de bas indices et que **la plasticité et les interactions hydrogène/plasticité (dynamiques) sont primordiales**. L'endommagement a lieu dans une zone très réduite : 0.1 μm à 1 μm en avant de la pointe de la fissure pour des fissures courtes et 1 à 10 μm pour les fissures longues. Les concentrations en hydrogène dans cette zone sont mal connues. D'un point de vue pratique, on retiendra que **les variables pertinentes pour caractériser le chargement mécanique sont K_{max} puisqu'il conditionne la taille de la zone plastique monotone et ΔK puisqu'il traduit la dynamique de la déformation plastique locale, essentielle pour les interactions avec l'hydrogène.**

2 Techniques expérimentales

Pour balayer toute l'étendue de l'endommagement en fatigue corrosion, d'un défaut de corrosion localisée à une fissure longue, nous avons effectué des essais de fatigue à partir de différents types d'amorces. Nous avons utilisé des éprouvettes carrées **lisses** pré-corrodées, des éprouvettes carrées **entaillées** et des éprouvettes de **mécanique de la rupture** (CT : compactes de traction).

Pour chaque type d'éprouvette, nous avons comparé deux essais : des essais en **milieu corrosif** NaCl 0.5 M et des essais dans un « **milieu de référence** » : air humide. Au vu des résultats de la bibliographie, on sait que l'air humide constitue un environnement agressif pour les alliages d'aluminium. Pour s'en affranchir il faudrait réaliser des essais sous ultravide, ce qui n'est pas possible au laboratoire. Les deux milieux choisis (corrosif et référence) amènent à de la FC. On cherche ici à mettre en évidence l'amplification des effets de l'environnement en milieu **aqueux** chloruré.

2.1 Essais sur éprouvettes carrées lisses et entaillées

Dans cette partie sont regroupées les conditions expérimentales concernant les essais sur des éprouvettes **lisses pré-corrodées** et sur des éprouvettes **entaillées**. Ces essais utilisent la même géométrie d'éprouvettes et suivent le même protocole expérimental.

2.1.1 Description de l'éprouvette et conditions d'essais

Le sens de prélèvement, la géométrie des éprouvettes, la préparation des échantillons et les différents éléments du montage sont les mêmes que pour les essais de traction lente. Les éprouvettes ont une partie utile de section carrée 4 mm x 4 mm sur 12 mm de longueur. Quatre types de protections avec une pâte siliconée ont été utilisées (Figure IV-35) :

- (i) aucune protection : les 4 faces de l'éprouvette sont immergées ;
- (ii) une protection localisant l'endommagement sur une petite fenêtre de 2 mm de hauteur sur les 4 faces, les arêtes étant protégées ;
- (iii) une protection localisant l'endommagement sur une petite fenêtre sur une seule face, les arêtes étant protégées ;

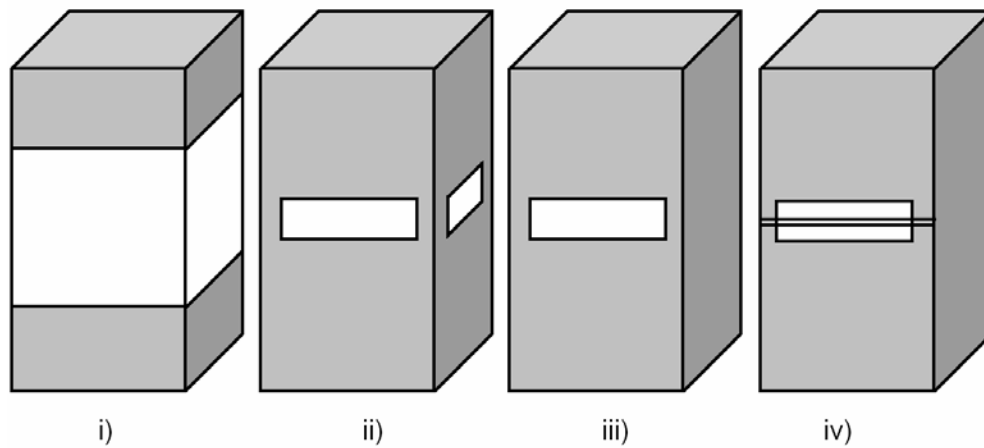


Figure IV-35 : Type de protection des échantillons : (i) aucune protection : les 4 faces de l'éprouvette sont immergées ; (ii) une protection localisant l'endommagement sur une petite fenêtre de 2 mm de hauteur sur les 4 faces, les arêtes étant protégées ; (iii) une protection localisant l'endommagement sur une petite fenêtre sur une seule face, les arêtes étant protégées ; (iv) identique à (iii) avec une entaille fine (40 μm de rayon) sur la face protégée, réalisée à la scie à fil pour ne pas introduire de contraintes résiduelles.

- (iv) identique à (iii) avec une entaille fine (40 μm de rayon) sur la face protégée, réalisée à la scie à fil pour ne pas introduire de contraintes résiduelles.

La protection permet de s'affranchir des problèmes inhérents à la géométrie de l'éprouvette (amorce sur les arêtes par effet de coins) et permet de localiser l'endommagement pour réduire la multifissuration et ainsi pouvoir suivre la propagation d'un seul défaut.

Deux types d'essais ont été conduits :

- des essais de fatigue **en milieu de référence** (à l'air ou sous courant d'argon) sur éprouvettes **pré-corrodées**. La pré-corrosion est obtenue par immersion statique dans la solution NaCl 0.5 M, pH=7, naturellement aérée, à potentiel libre pendant 7 h pour créer un défaut de surface contrôlé (Chapitre II). L'éprouvette est ensuite rincée dans un bain d'acétone aux ultrasons et mise sous vide pendant une heure avant d'être soumise à la sollicitation cyclique.
- des essais de fatigue **en milieu corrosif** dans une solution de NaCl 0.5 M à pH=7, naturellement aérée, à potentiel libre.

Les conditions d'essais testées sont présentées dans le tableau IV-1. Les essais sont réalisés en appliquant une amplitude de force constante (R et F_{max} constants). La force suit un signal triangulaire. La fréquence f vaut **0.1 Hz pour les essais en milieu corrosif** et **1 Hz pour les autres**. Le rapport R des contraintes minimales et maximales vaut **0.1 ou 0.6** et la contrainte maximale σ_{max} =**250, 200 ou 150 MPa**.

Tableau IV-1 : Récapitulatif des conditions d'essais.

Type d'essai	f (Hz)	R	σ_{max} (MPa)
Milieu de référence sur éprouvettes pré-corrodées	1	0.1/0.6	250/200/150
Milieu corrosif (NaCl 0.5 M, pH=7, aéré, potentiel libre)	0.1	0.1/0.6	250/200/150

Les paramètres pertinents par rapport aux conditions mécaniques en service des avions sont soit un rapport de charge et une fréquence élevés ($R=0.7$ et $f=1$ Hz), conditions représentatives du gonflement du fuselage et/ou des vibrations de l'avion en vol, soit un rapport de charge et une fréquence faibles ($R=0.1$ et $f=0.05$ Hz), conditions qui correspondent à l'atterrissage, au décollage et/ou à la présence de bosses sur la piste lors du décollage ou de l'atterrissage. Il existe des

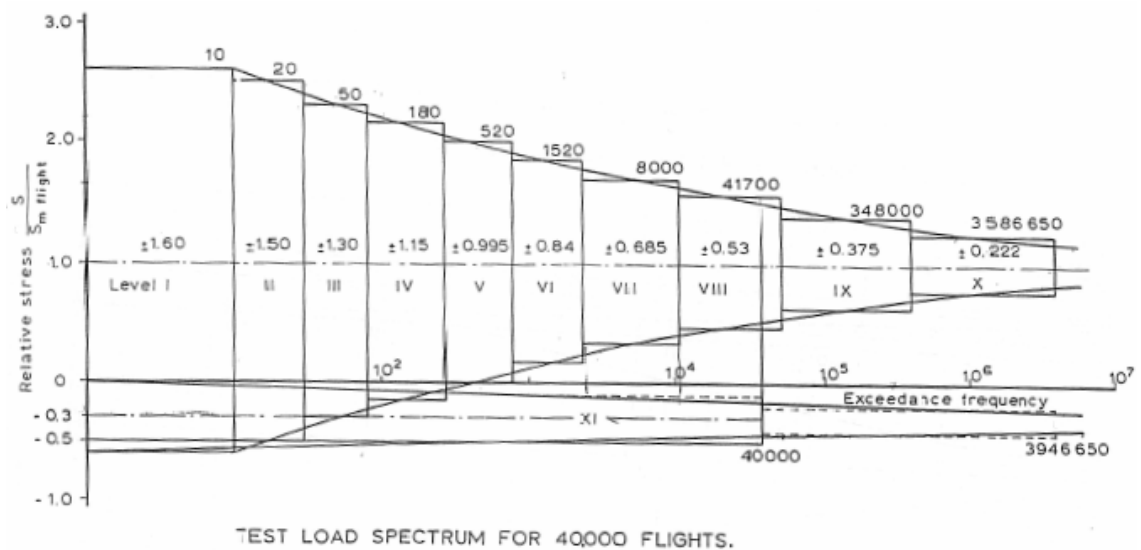


Figure IV-36 : Diagramme de distribution des contraintes décomposé en paliers de charge. Il présente le rapport de la contrainte maximale sur la contrainte moyenne pendant le vol en fonction de la fréquence sur 40000 vols. Par exemple, pour le palier V qui correspond à $R=0.1$, sur 40000 vols, l'avion a subi 520 cycles à $\sigma_{moy} \pm 0.995 \sigma_{moy}$. Quand R augmente, la contrainte relative se rapproche de 1 et le nombre de cycles par vol augmente [Alain, 1993].

spectres de charges standards, appelés diagramme de distributions des contraintes en fonction de la fréquence (Figure IV-36) élaborés à partir de l'enregistrement des sollicitations des pièces aéronautiques en service. Ces spectres permettent de connaître les sollicitations réelles subies par l'avion sur un certain nombre de vols. Le rapport de la contrainte maximale sur la contrainte moyenne en vol $\sigma_{\max}/\sigma_{\text{moy}}$ est tracé en fonction de l'occurrence de ces sollicitations sur 40000 vols par exemple. Ces diagrammes peuvent être décomposés en palier de charge, et ainsi permettent de connaître pour chaque niveau de contrainte, le domaine de fréquence à étudier pour reproduire les conditions en service.

Certains essais sur éprouvettes entaillées ont été instrumentés avec une technique de suivi électrique. Le protocole expérimental est le même que celui décrit dans le chapitre III pour les essais de CSC.

2.1.2 Présentation des différents essais

Tous les essais de fatigue et fatigue-corrosion réalisés sur éprouvettes **lisses** sont présentés dans le tableau IV-2. Plusieurs durées d'essais ont été testées : 8500 cycles, 25200 cycles, 65000 cycles, 90000 cycles, 176000 cycles. Les essais courts ont été réalisés dans le but de déterminer l'existence ou non d'un temps de latence, temps nécessaire à l'« amorçage » d'une microfissure de fatigue à partir des défauts de corrosion localisée ou de CSC formés sur la surface de l'éprouvette. Tous les essais sur éprouvettes **entaillées** sont présentés dans le tableau IV-3 en précisant les conditions d'essais (R , σ_{\max}), la longueur de l'entaille, l'amplitude du facteur de charge associée (ΔK_0) et l'endommagement observé sur le faciès de l'éprouvette.

2.1.3 Méthode de dépouillement des résultats

Les courbes correspondant au déplacement maximal, mesuré par les capteurs LVDT, en fonction du nombre de cycles sont tracées. Le faciès de rupture pour chaque essai est observé en microscopie électronique à balayage. Tous les défauts sont caractérisés (forme, largeur, profondeur). Le fût est observé en microscopie optique. Lorsque la longueur de la fissure est suivie électriquement, les courbes $a=f(N)$ sont également tracées.

Tableau IV-2 : Bilan des essais de fatigue et fatigue corrosion réalisés sur **éprouvettes lisses** : à gauche, les essais à l'air ou sous courant d'argon et à droite les essais en milieu corrosif. Les essais présentant les mêmes conditions mécaniques sont sur une même ligne. Pour chaque essai, le nombre de défauts intergranulaires formés sur le faciès est indiqué.

Essais de fatigue à l'air ou sous courant d'argon sur éprouvettes pré-corrodées 7h				Essais de fatigue en milieu corrosif			
24 Ar	R=0.1	f=1 Hz	21841 cycles (rupture)	25	R=0.1	f=0.1Hz	8500 cycles (rupture)
	Protection i)		8 défauts + un coin		Protection i)		8 défauts + un coin
27 Ar	R=0.6	f=1 Hz	176685 cycles (interrompu)	26	R=0.6	f=0.1Hz	176685 cycles (rupture)
	Protection iii)		1 défaut				
41 air	R=0.6	f=1 Hz	> 212507 cycles (rupture)		Protection iii) 1.5 mm de propagation		
	sans pré-corrosion		rupture dans la tête				
29 Ar	R=0.6	f=1 Hz	< 60500 cycles (rupture)	28	R=0.6	f=0.1Hz	60500 cycles (interrompu)
	Protection iii)		rupture dans la tête		Protection iii)		3 défauts
30 Ar	R=0.6	f=1 Hz	8500 cycles (interrompu)	31	R=0.6	f=0.1Hz	8500 cycles (interrompu)
	Protection ii)		12 défauts		Protection ii)		4 défauts
34 Ar	R=0.6	f=1 Hz	25200 cycles (interrompu)	32	R=0.6	f=0.1Hz	25200 cycles (interrompu)
	Protection ii)		7 défauts				
35 air	R=0.6	f=1 Hz	25200 cycles (interrompu)				
	Protection ii)						
33 air	R=0.6	f=0.1Hz	25200 cycles (interrompu)				
	Protection ii)		7 défauts				
36 air	R=0.6	f=1 Hz	90000 cycles (interrompu)	37	R=0.6	f=0.1Hz	36768 cycles (rupture)
	Protection ii)				Rupture dans la tête		
39 air	R=0.6	f=1 Hz	51442 cycles (rupture)	38	R=0.6	f=0.1Hz	91800 cycles (rupture)
	10 jours d'immersion		12 défauts		Rupture dans la tête		

Tableau IV-3 : Bilan des essais de fatigue et fatigue corrosion réalisés sur **éprouvettes entaillées** : à gauche, les essais à l'air ou sous courant d'argon et à droite les essais en milieu corrosif. Les essais présentant les mêmes conditions mécaniques sont sur une même ligne. Pour chaque essai, la profondeur de propagation transgranulaire en fatigue est indiquée.

Essais de fatigue à l'air sur éprouvettes entaillées (f=1Hz)			Essais de fatigue en milieu corrosif sur éprouvettes entaillées (f=0.1 Hz)		
41	Eprouvette lisse	σ_{\max} =250 MPa			
	> 212 507 cycles (rupture congés)				
40	Entaille : 120 μm ΔK_0 =2.18 MPa.m ^{1/2}	σ_{\max} =250 MPa	47	Entaille : 125 μm ΔK_0 =2.22 MPa.m ^{1/2}	σ_{\max} =250 MPa
	89613 cycles (rupture dans l'entaille) 800 μm de propagation (8.9 nm/cycle) ΔK_f =7.77 MPa.m ^{1/2}			62705 cycles (rupture dans l'entaille) 1060 μm de propagation (16.9 nm/cycle) ΔK_f =10.05 MPa.m ^{1/2}	
42	Entaille : 60 μm ΔK_0 =1.23 MPa.m ^{1/2}	σ_{\max} =200 MPa			
	>475777 cycles (rupture congés)				
43	Entaille : 95 μm ΔK_0 =1.55 MPa.m ^{1/2}	σ_{\max} =200 MPa			
	>201736 cycles (rupture congés)				
44	Entaille : 140 μm ΔK_0 =1.88 MPa.m ^{1/2}	σ_{\max} =200 MPa			
	276711 cycles (rupture dans l'entaille) 1135 μm de propagation (8.9 nm/cycle) ΔK_f =8.75 MPa.m ^{1/2}				
45	Entaille : 140 μm ΔK_0 =1.41 MPa.m ^{1/2}	σ_{\max} =150 MPa			
	>1766644 cycles (rupture dans la tête)				
49 SE*	Entaille : 116 μm ΔK_0 =2.14 MPa.m ^{1/2}	σ_{\max} =250 MPa	48 SE*	Entaille : 121 μm ΔK_0 =2.19 MPa.m ^{1/2}	σ_{\max} =250 MPa
	160862 cycles (rupture dans l'entaille) 1130 μm de propagation (7 nm/cycle) ΔK_f =9.54 MPa.m ^{1/2}			74225 cycles (rupture dans l'entaille)	
			50 SE*	Entaille : 120 μm ΔK_0 =2.18 MPa.m ^{1/2}	σ_{\max} =250 MPa
				39027 cycles (interrompu)	

* SE = Suivi Electrique

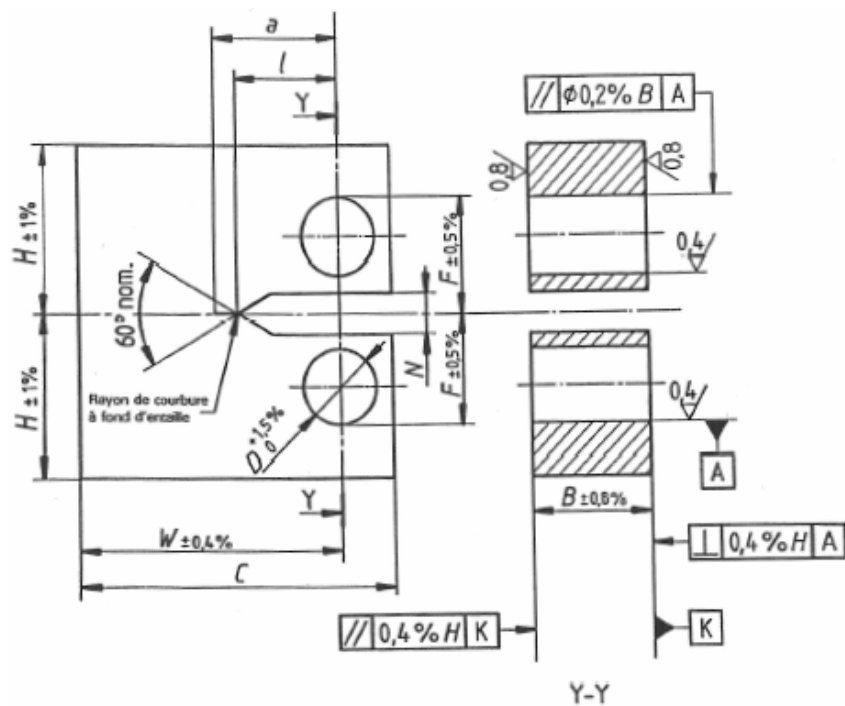


Figure IV-37 : Schéma d'une éprouvette CT de largeur utile W , de largeur totale C , d'épaisseur B , de demi-hauteur H . La longueur de la fissure est notée a .

2.2 Essais sur éprouvettes de mécanique de la rupture (CT)

Des essais sur éprouvettes compactes de traction (CT) ont été réalisés. Il s'agit d'essais de fissuration (§ 1.1.2) permettant d'étudier la propagation de fissures longues en fonction de l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes appliqué ΔK . Les éprouvettes sont sollicitées dans le sens **travers court** de la tôle, sens le plus endommageant en fatigue. En effet, compte tenu de la texture du matériau, le nombre de joints de grains dans le plan T_L-L est le plus faible : une sollicitation dans le sens travers court permet de diminuer l'effet barrière des joints de grains, effet important en fatigue [Stolarz, 2000]. La propagation de la fissure se fait dans le sens **long**.

2.2.1 Géométrie de l'éprouvette CT

La géométrie des éprouvettes et les conditions d'essais sont normalisées [ASTM E 647]. Les dimensions dépendent toutes de l'épaisseur B (Figure IV-37). B est choisie égale à 20 mm. Pour obtenir une fissure qui se propage suivant un front plan, l'entaille est usinée avec un chevron.

Dans cette géométrie, le facteur d'intensité des contraintes K en fond de fissure peut être calculé grâce à l'expression suivante [ASTM E647] :

$$K = \frac{PF}{B\sqrt{W}} \quad (\text{Eq. 16})$$

avec P la charge appliquée en kN et F un facteur de forme qui dépend de la géométrie de l'éprouvette. Pour les éprouvettes CT, pour $a/W > 0.2$:

$$F = \frac{\left(2 + \frac{a}{W}\right) \left[0.886 + 4.64 \frac{a}{W} - 13.31 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 14.72 \left(\frac{a}{W}\right)^3 - 5.6 \left(\frac{a}{W}\right)^4 \right]}{\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{Eq. 17})$$

Ce paramètre K sera utilisé par la suite pour caractériser le chargement mécanique de tous les essais sur éprouvettes CT.

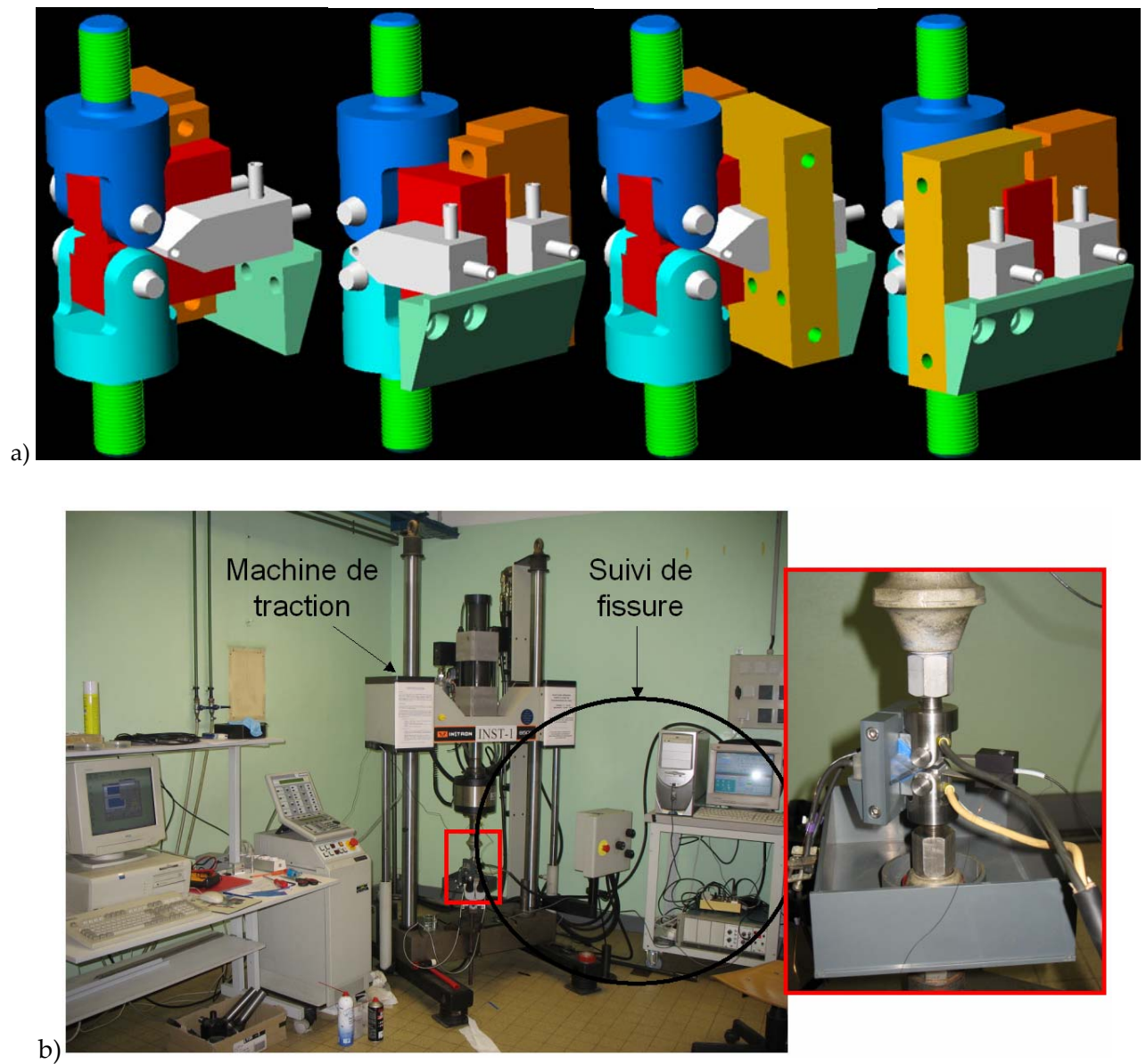


Figure IV-38 : a) Visualisation des pièces du montage en 3D comprenant les deux chapes (bleues), les goupilles (grises), l'éprouvette (rouge) et la cellule (grise). Le serre joint (marron) permet la fixation de la cellule ; b) montage complet : machine de fatigue, suivi de fissure, éprouvette et cellule de corrosion.

2.2.2 Pré-fissuration

Les pré-fissurations ont été réalisées à $R=0.1$. L'étape finale est obtenue avec une force maximale de 2 kN en moyenne. La profondeur finale des pré-fissures est comprise entre 19.3 et 19.8 mm et conduit à un K_{\max} final compris entre 3.4 et 5.6 $\text{MPa.m}^{1/2}$, ce qui peut nous permettre de commencer les essais de fissuration à très faible ΔK , entre 2.2 et 3.6 $\text{MPa.m}^{1/2}$ à $R=0.6$.

2.2.3 Cellule de corrosion

La cellule de corrosion est formée de deux demi-cellules en plastique dans lesquelles peut circuler le milieu. L'étanchéité à l'avant de l'éprouvette est assurée par un joint torique de 3 mm de diamètre et sur les flancs, par une plaque de téflon d'1 mm d'épaisseur découpée aux cotes exactes de la cellule. Un serre joint en plastique assure le bon positionnement et le maintien des deux demi-cellules. Une représentation en 3D est donnée sur la figure IV-38a. La protection contre d'éventuelles fuites se fait en recouvrant les pièces métalliques (éprouvettes, goupilles, montage) d'une fine couche de graisse à vide. Des mors isolants sont utilisés lorsque la méthode de suivi électrique est employée. Le milieu utilisé est un milieu NaCl 0.5 M, pH=7, naturellement aérée, à potentiel libre. Le volume de solution dans tout le montage est de 6 ml. Le volume de solution par rapport à la surface en contact avec l'éprouvette vaut 1 ml pour 30 mm² dans le cas des éprouvettes CT contre 5 à 25 ml par mm² pour les éprouvettes carrées suivant le type de protection utilisée et 2.5 ml par mm² dans le cas de l'immersion en l'absence de contrainte appliquée (Chapitre II). La figure IV-38b présente l'ensemble du dispositif expérimental : la machine de fatigue, le suivi de fissure et l'éprouvette avec la cellule.

2.2.4 Conditions de chargement des essais de fissuration

Les essais sont réalisés en appliquant une amplitude de charge constante (R et F_{\max} constants). Lorsque la fissure se propage, le facteur d'intensité des contraintes augmente. Il s'agit donc d'essais à amplitude de facteur d'intensité des contraintes (ΔK) croissant. La charge suit un signal

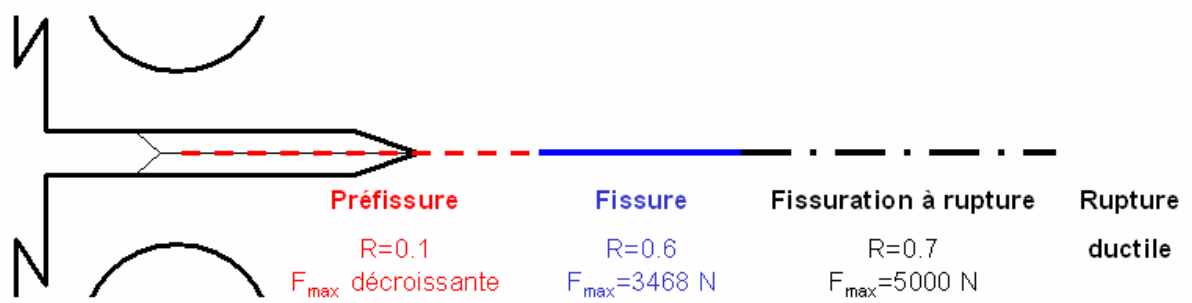


Figure IV-39 : Séquence de chargement d'un essai de fatigue à l'air : préfiissuration, fissuration, fissuration à rupture, rupture ductile.

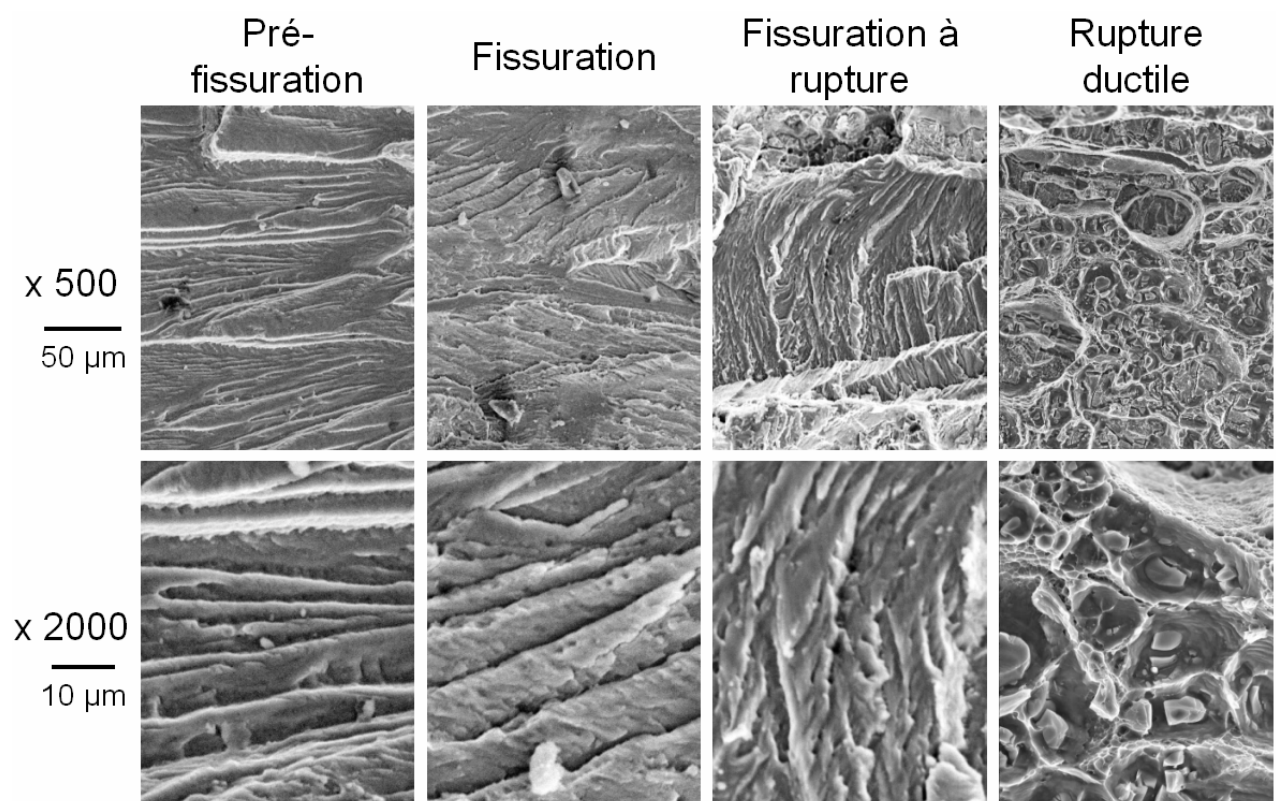


Figure IV-40 : faciès de rupture d'une éprouvette de fatigue : préfiissure en fatigue ($R=0.1$) ; fissure de fatigue ($R=0.6$) ; fissure de fatigue à rupture ($R=0.7$) et rupture ductile.

triangulaire. Plusieurs fréquences ont été testées, de **0.1 Hz à 30 Hz**. Le rapport **R** des contraintes minimales et maximales vaut **0.6** et la charge maximale vaut **F_{max}=3.467 kN**.

A la fin de l'essai, le reste de la section de l'éprouvette est rompu en fatigue en changeant les conditions de chargement : **F_{max} =5 kN** et **R=0.7**. La fissure n'est pas ouverte en traction pour ne pas déformer le faciès. Nous appellerons cette partie « **fatigue ou fissuration à rupture** », pour la différencier de la propagation par fatigue (corrosion) pendant l'essai.

Pour résumer, la séquence de chargement en fatigue sur éprouvette CT se décompose en 4 étapes : la pré-fissure (R=0.1 et F_{max} décroissante), l'essai de fissuration (R=0.6 et F_{max}=3.467 kN), la fissuration à rupture (R=0.7 et F_{max}=5 kN) et enfin la rupture ductile (Figure IV-39). Sur le faciès de rupture, chaque zone peut être identifiée (Figure IV-40).

2.2.5 Moyens d'évaluation de la longueur de la fissure

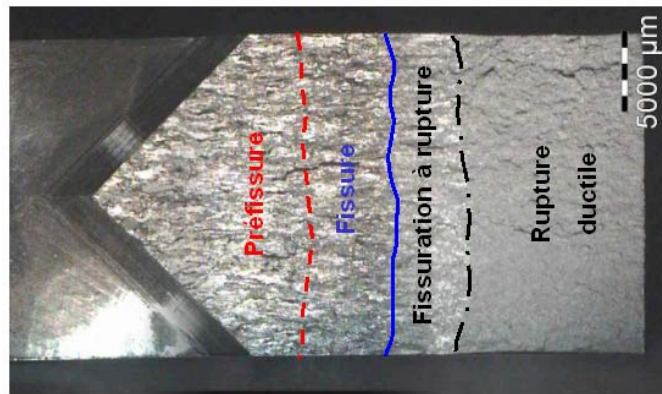
Différentes méthodes de mesure de la longueur de la fissure sont utilisées. La longueur de la préfissure est mesurée en surface à l'aide d'une loupe binoculaire, une graduation tous les 100 µm ayant été préalablement gravée à l'aide d'un microduromètre. Cette mesure optique est comparée aux mesures de compliance, pour lesquelles la longueur de la fissure est calculée avec la formule suivante :

$$\frac{a}{W} = 1.001 - 4.6696U + 18.467U^2 - 236.82U^3 + 1214.9U^4 - 2143.6U^5$$

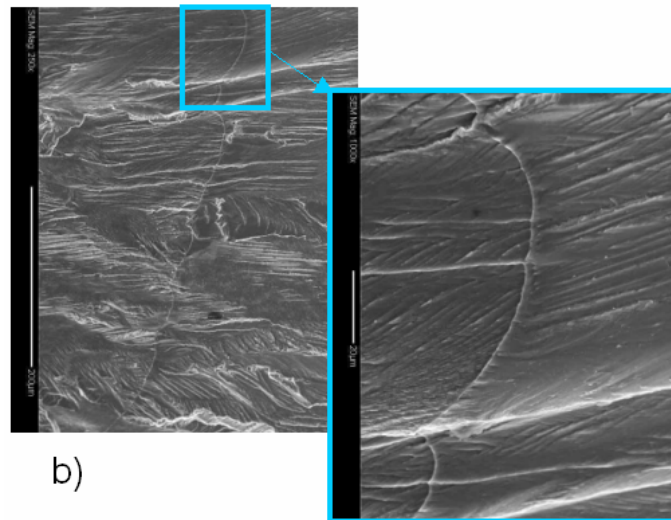
$$U = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{EvB}{P}}} \quad (\text{Eq. 18})$$

avec **a** la longueur de la fissure, **W** la largeur de l'éprouvette, **E** le module d'young. La **longueur initiale** de la fissure au début de l'essai de propagation est donnée par la moyenne de la valeur finale donnée **par la compliance et de la valeur optique mesurée à la fin de la préfissure**.

Pour les essais de **fissuration en milieu corrosif**, la cellule ne permettant pas de mesure optique, la longueur de la fissure est mesurée **par compliance et par suivi électrique**.



a)



b)

Figure IV-41 : Lignes d'arrêt liées au changement de conditions mécaniques visibles a) en optique et b) en MEB.

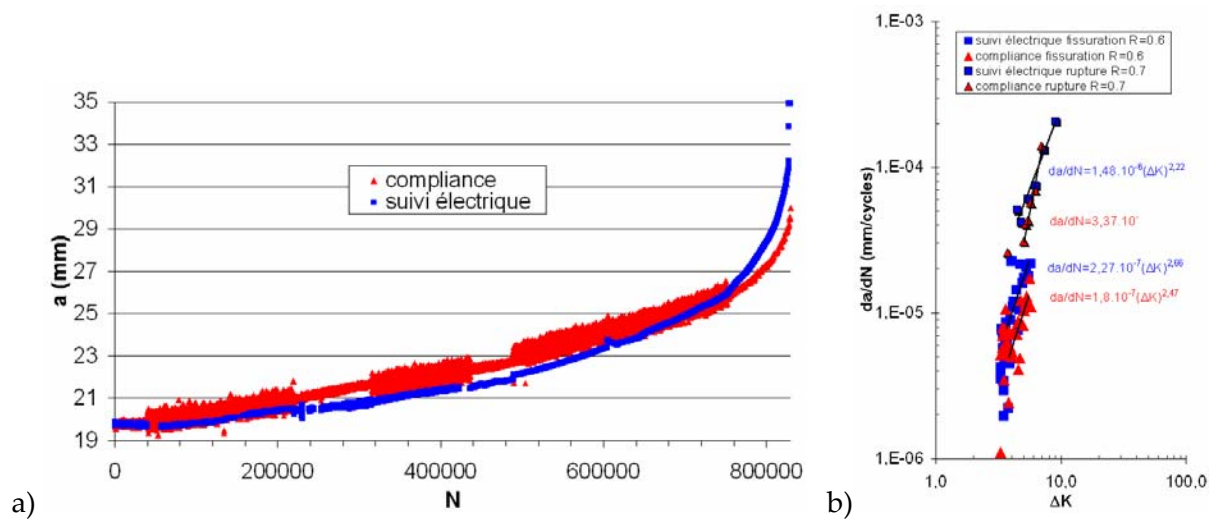


Figure IV-42 : a) Propagation d'une fissure en fatigue à l'air $R=0.6$, $F_{\max}=3.468$ kN pendant 750 000 cycles puis $R=0.7$, $F_{\max}=5$ kN jusqu'à rupture, b) vitesse de propagation.

2.2.6 Méthode de dépouillement des résultats

Pour déterminer la **longueur finale** a_{final} de la fissure avant la fissuration à rupture, on utilise les marques formées sur le faciès par les modifications de la sollicitation (rapport de charge et F_{max}). Il s'agit (i) de traces macroscopiques visibles en optique (Figure IV-41a) : modifications du relief, aspect plus ou moins brillant et (ii) de traces microscopiques visibles en MEB (Figure IV-41b) : formation de lignes d'arrêt ou lignes frontales perpendiculaires à la direction de propagation. La transition entre la fissuration et la fissuration à rupture est difficile à déterminer et influence la précision des vitesses de fissuration estimées.

Aux longueurs de fissures données par la compliance, on rajoute une fonction linéaire. Les coefficients sont déterminés de telle sorte que les longueurs initiales et finales données par la compliance soient égales aux valeurs de longueur initiale a_0 et finale a_{final} déterminées précédemment. Pour les essais de suivi électrique, la valeur initiale a_0 est utilisée dans le calcul de a avec la formule de Johnson et le même type de correction que la compliance est utilisé. Deux types de courbes sont tracés :

- a en fonction du nombre de cycles N ;
- da/dN en fonction de ΔK . La pente da/dN est calculée tous les 20000 cycles et est reportée en fonction de la valeur moyenne de ΔK sur ces 20000 cycles.

Un essai à l'air, instrumenté par compliance (triangles rouges) et par suivi électrique (carrés bleus), nous a permis de choisir les paramètres de réglage du suivi électrique (fréquence d'acquisition $f=1\text{Hz}$, Number of PD cycle=25, Current Switching Interval=5, Current Delay Factor=0.5 s et courant $I=9\text{A}$) et nous a permis de vérifier la bonne corrélation entre les résultats obtenus par ces deux méthodes (Figure IV-42). La figure IV-42a présente l'évolution de la longueur de la fissure en fonction du nombre de cycles et la figure IV-42b présente la vitesse de propagation en fonction de ΔK . Les deux techniques donnent des résultats comparables mais pas exactement superposables.

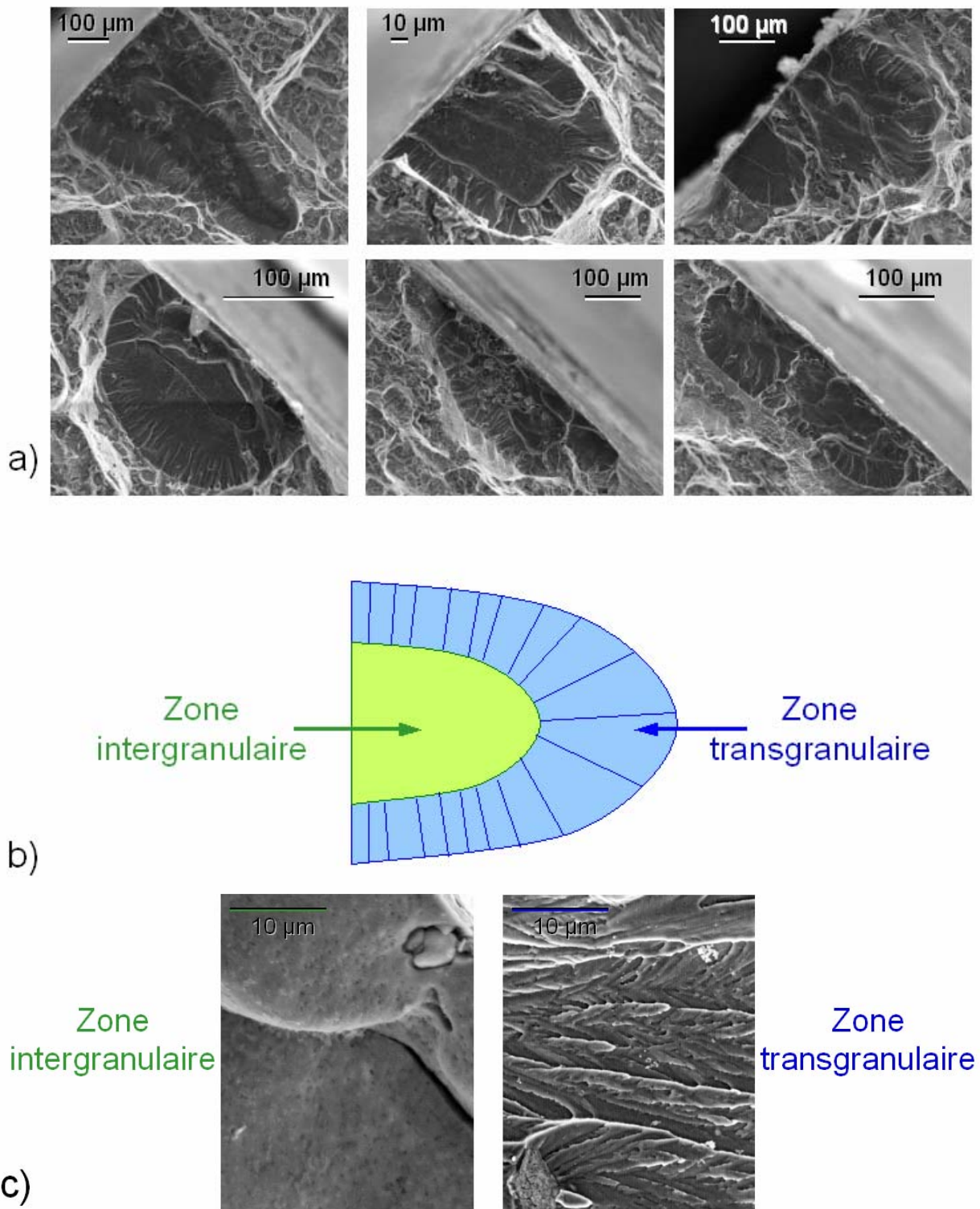


Figure IV-43 : a) Faciès de rupture après fatigue corrosion dans NaCl 0.5 M pH=7, naturellement aéré, sur éprouvettes lisses ($R=0.6$, $\sigma_{\max}=250$ MPa et $f=0.1$ Hz) ; b) Représentation schématique de l'endommagement avec la présence de deux zones : défauts intergranulaires semi-elliptiques (à gauche, en vert) + couronne transgranulaire (à droite, en bleu) ; c) Détails de la zone intergranulaire et de la zone transgranulaire ($R=0.1$, $\sigma_{\max}=250$ MPa et $f=0.1$ Hz).

3 Résultats : endommagement en FC

L'objectif de ce chapitre est d'identifier les phénomènes de fatigue corrosion intervenant sur le 2024-T351, de déterminer les vitesses de propagation des fissures en mettant en évidence les effets synergiques milieu corrosif/sollicitation mécanique cyclique et enfin de discuter les mécanismes mis en jeu. Nous avons mis en évidence un changement de mécanismes et tenté de caractériser la transition entre ces mécanismes en termes de facteur d'intensité des contraintes. Nous allons, dans un premier temps, **décrire** l'endommagement observé en FC.

3.1 Phénoménologie de la FC du 2024-T351

L'observation des faciès de rupture après fatigue en milieu corrosif (NaCl 0.5 M, pH=7, naturellement aéré) indique la présence de deux zones bien distinctes : une **zone intergranulaire** et une **zone transgranulaire** (Figure IV-43a). Nous parlerons de FC intergranulaire et de FC transgranulaire. Des rivières transgranulaires partent du défaut intergranulaire et divergent radialement, indiquant que **le défaut intergranulaire sert d'amorce aux fissures transgranulaires**. La figure IV-43b présente un schéma de l'endommagement caractéristique observé en fatigue corrosion à partir d'une surface lisse : défaut intergranulaire semi-elliptique schématisé à gauche, en vert et couronne transgranulaire semi-elliptique schématisée à droite, en bleue. La figure IV-43c présente les détails de la zone intergranulaire et de la zone transgranulaire. Dans la suite, chacun des deux phénomènes : FC intergranulaire et FC transgranulaire est décrit en détail (forme, vitesse de propagation, mécanisme).

3.2 Fatigue corrosion intergranulaire

La zone intergranulaire de FC est lisse. Différentes zones intergranulaires ont été caractérisées précédemment : des défauts de corrosion intergranulaire en l'absence de contrainte appliquée (Chapitre II) et des défauts intergranulaires de CSC (Chapitre III). Nous avons vu que ces deux phénomènes relevaient du même mécanisme : un mécanisme de dissolution anodique localisée le long des zones dénudées en cuivre. S'agit-il du même phénomène, assisté ici par la contrainte cyclique ?

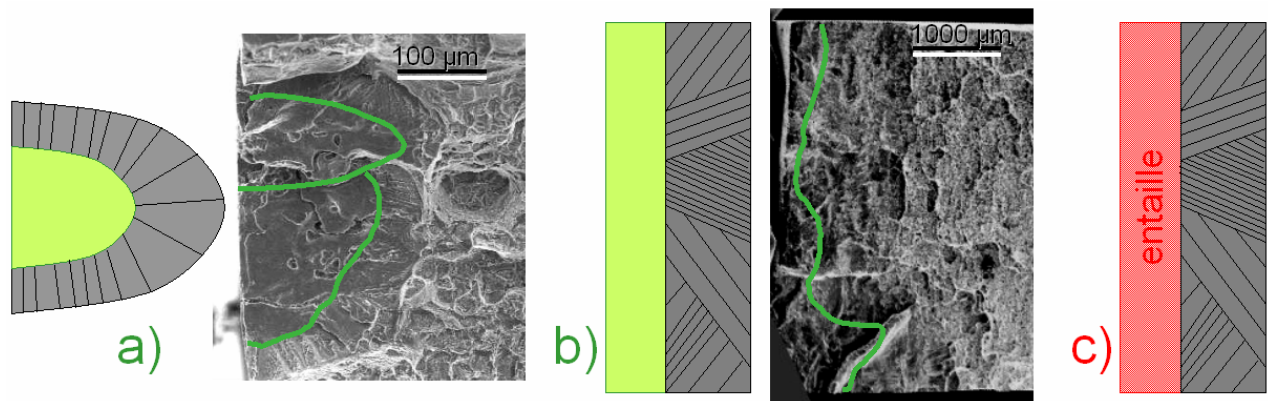


Figure IV-44 : Morphologie de la zone intergranulaire : a) défaut intergranulaire semi elliptique isolé, b) défaut intergranulaire à front rectiligne et c) entaille simulant le front rectiligne.

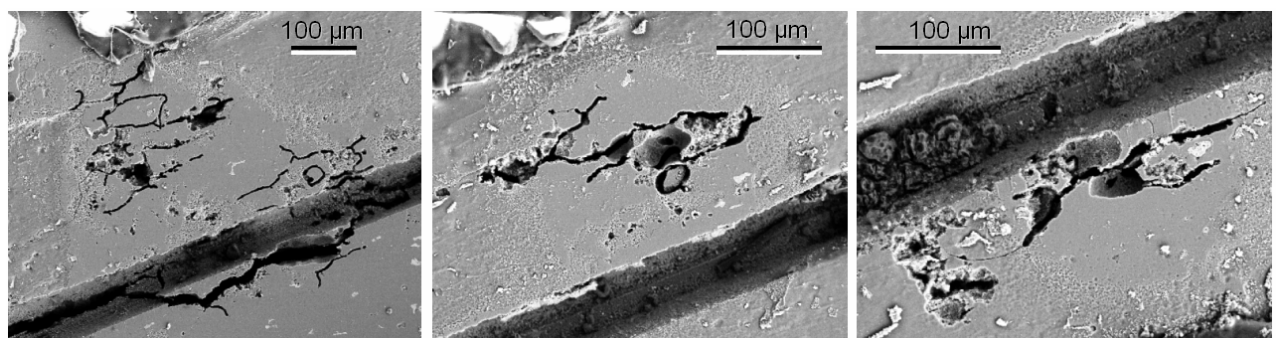


Figure IV-45 : Zones intergranulaires présentes sur le fût, au voisinage immédiat de l'entaille.

3.2.1 Forme des défauts intergranulaires en FC

Comme pour les essais de traction lente, deux formes de défauts intergranulaires ont été observés :

- des défauts intergranulaires **semi-elliptiques isolés** (Figure IV-44a) lorsque toutes les faces de l'éprouvette sont immergées dans le milieu ou dans le cas des essais interrompus pour un faible nombre de cycles (< 100000 cycles) quelle que soit la protection utilisée. Ils sont semblables aux défauts observés sous sollicitations mécaniques monotones décrits au chapitre III (CSC).
- des défauts intergranulaires avec un **front rectiligne s'étendant sur toute la largeur de l'éprouvette** lorsque l'endommagement électrochimique est localisé sur une seule face par une petite fenêtre, les trois autres étant protégées, ou lorsque l'essai est mené jusqu'à rupture (180000 cycles). Comme pour les essais de traction lente (Chapitre III), ce front rectiligne s'étendant sur toute la largeur de l'éprouvette résulte de la **coalescence des défauts intergranulaires semi-elliptiques isolés**. Nous parlerons de **défait intergranulaire à front rectiligne** (Figure IV-44b). Il n'a pas été possible de définir le nombre de cycles pour lequel les défauts coalescent en raison des différents types de protection utilisés donc des différents types de localisation de l'endommagement électrochimique.

Pour simuler les défauts intergranulaires à front rectiligne (Figure IV-44b), nous avons réalisé des essais sur éprouvettes entaillées. **Aucun endommagement intergranulaire ne s'amorce en fond d'entaille**. Les défauts intergranulaires s'amorcent en surface, à proximité de l'entaille (Figure IV-45). Nous apportons des explications sur ce phénomène dans la suite (§ 3.4).

Dans le cas des **fissures longues** (essais sur éprouvettes CT), nous n'avons **pas**, non plus, observé **de zones intergranulaires dans le plan principal de fissuration**. Nous reviendrons sur le cas des fissures longues dans la suite (§ 3.6).

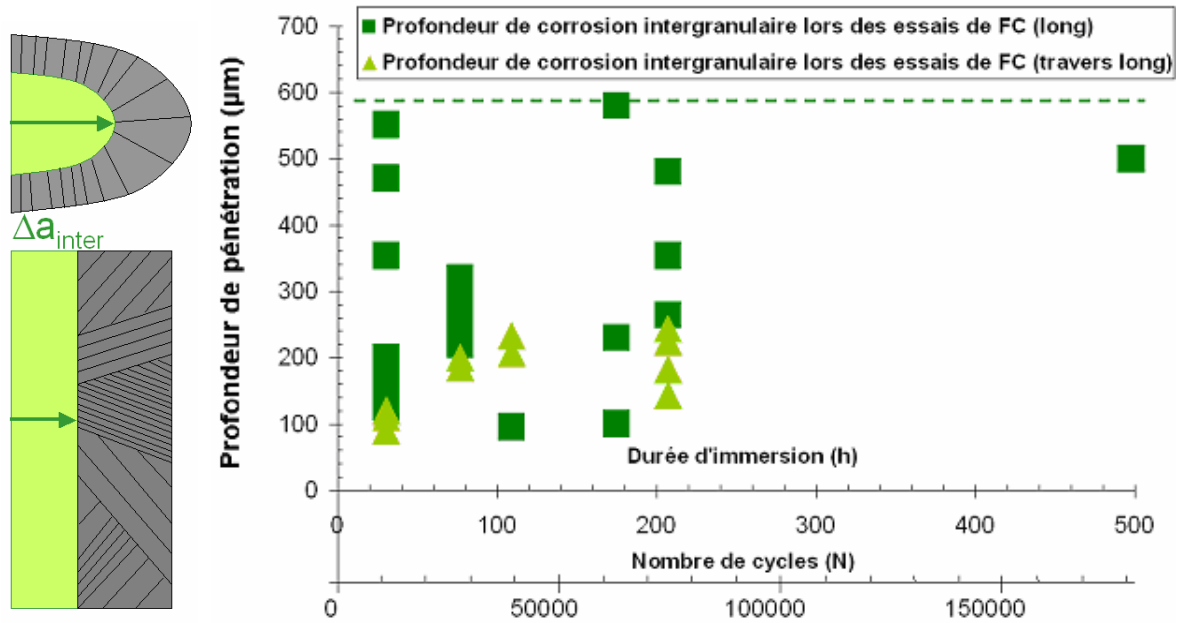


Figure IV-46 : Profondeur de pénétration (Δa_{inter}) de la corrosion intergranulaire mesurée sur le faciès après fatigue corrosion ($\sigma_{max}=250$ MPa, $R=0.6$ et $f=0.1$ Hz) dans le sens long (carrés) et dans le sens travers long (triangles). Chaque ligne verticale de points représente les profondeurs des fissures mesurées sur le faciès d'un essai interrompu.

3.2.2 Profondeurs et vitesses de propagation intergranulaire

Pour déterminer la vitesse d'avancée du front intergranulaire en fatigue corrosion, nous avons mesuré la profondeur (Δa_{inter}) de tous les défauts intergranulaires (défauts semi-elliptiques isolés et défauts à front rectiligne) présents sur les faciès (8 essais, 33 défauts observés), que nous reportons en fonction du nombre de cycles (Figure IV-38).

3.2.2.1 Profondeurs des défauts intergranulaires

Les profondeurs de pénétration sont importantes : le défaut intergranulaire atteint, suite à l'application d'une contrainte cyclique ($\sigma_{\text{max}}=250$ MPa, $R=0.6$ et $f=0.1$ Hz), une profondeur maximale de **600 μm** (Figure IV-46). Cette profondeur rappelle la profondeur typique atteinte en CSC ($\sigma=250$ MPa) dans le régime rapide de propagation avant désoxygénation.

L'effet de la texture morphologique est important. Les défauts sont plus profonds dans le sens long : 600 μm , que dans le sens travers long : 200 μm .

3.2.2.2 Vitesses de propagation intergranulaire

Les essais de FC interrompus après seulement 8500 cycles (30 h d'immersion) permettent de donner une vitesse de propagation intergranulaire minimale de **20 $\mu\text{m/h}$ dans les 30 premières heures** (600 μm en 30 h). Le défaut intergranulaire n'évolue plus ensuite.

Comme pour la CSC, nous avons suivi l'évolution de l'endommagement en FC **in situ** par **suivi électrique** sur des éprouvettes **entaillées**. Cependant, comme nous l'avons évoqué (§ 3.2.1), aucun endommagement intergranulaire ne propage à partir du front rectiligne de l'entaille. Seuls quelques défauts intergranulaires isolés ont été observés en surface, à proximité de l'entaille (Figure IV-45). Il n'a donc pas été possible de déterminer in situ la vitesse d'avancée du front intergranulaire rectiligne comme au chapitre III. En analysant en détail les signaux donnés par le suivi électrique, nous avons tout de même constaté des perturbations dans les premières heures d'immersion (Figure IV-47). Nous avons corrélé les augmentations discontinues du signal électrique à la formation des défauts intergranulaires isolés à proximité de l'entaille. En effet, les défauts intergranulaires isolés atteignent très rapidement 150 à 200 μm de profondeur

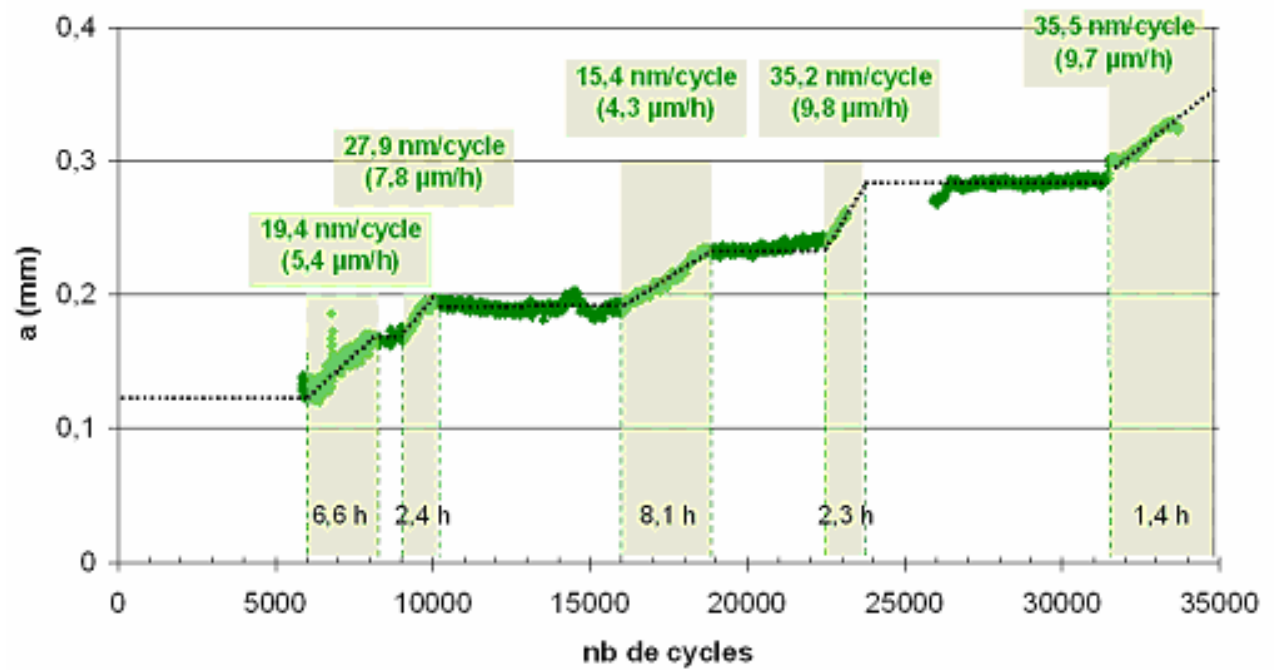


Figure IV-47 : Evolution au cours du temps du signal électrique converti en « longueur » de fissure pour un essai de FC sur éprouvette entaillée ($\sigma_{\text{max}}=250$ MPa, $R=0.6$ et $f=0.1$ Hz). On note les discontinuités du signal électrique dans les premiers instants.

(Chapitre II), ils sont alors plus profonds que l'entaille (120 μm) et peuvent perturber le signal électrique. Sur plusieurs essais, le nombre de défauts intergranulaires sur le fût de l'éprouvette correspond au nombre de discontinuités mesurées par le suivi électrique. Les « rampes » (Figure IV-47) présentent des pentes voisines, indiquant que tous ces phénomènes ont des vitesses de propagation du même ordre de grandeur. Les vitesses déterminées (2 à 10 $\mu\text{m/h}$) sont cependant plus faibles que les vitesses estimées en CSC ou en CI dans les premiers instants (20 à 60 $\mu\text{m/h}$). Ceci peut s'expliquer par le fait que les vitesses de FC intergranulaire ont été estimées avec la formule de Johnson qui permet de convertir la chute de potentiel mesurée par le suivi électrique à la longueur de la fissure dans le cas d'une fissure à **front rectiligne**. Dans le cas de défauts semi-elliptiques isolés, en supposant que le signal est proportionnel à la surface fissurée, il est raisonnable de penser que la formule de Johnson sous estime les vitesses.

3.2.2.3 Effet synergique en FC intergranulaire

Afin de déterminer l'effet synergique de fatigue corrosion, nous avons comparé les profondeurs et les vitesses de propagation des défauts intergranulaires mesurées après essais de fatigue corrosion (en vert) avec les profondeurs et les vitesses de propagation mesurées en l'absence de contrainte appliquée (Chapitre II, en orange) et sous contrainte monotone (Chapitre III, en noir et gris) (Figure IV-48). En l'absence de contrainte appliquée, nous avons déterminé au chapitre II une vitesse de CI entre 20 et 30 $\mu\text{m/h}$ dans les premières heures d'immersion, conduisant à des profondeurs de pénétration de 200 μm en moyenne. En CSC, un facteur d'accélération entre 1 et 3 a été mis en évidence sur ce premier régime rapide de propagation avant désoxygénation, la contrainte monotone prolongeant les défauts de CI jusqu'à 600 μm . Dans le cas de la fatigue corrosion intergranulaire, nous observons la même chose qu'en CSC : une propagation intergranulaire rapide, d'au moins **20 $\mu\text{m/h}$** , saturant vers **600 μm** de profondeur. **L'effet de la contrainte cyclique sur la profondeur et la vitesse de pénétration de la corrosion intergranulaire est comparable à celui de la contrainte monotone dans le premier régime rapide de propagation avant désoxygénation.** Concernant le deuxième régime de propagation déterminé en CSC au chapitre III, aucun défaut intergranulaire supérieur à 600 μm n'a été observé sur les faciès de rupture. La FC intergranulaire se transforme en FC transgranulaire.

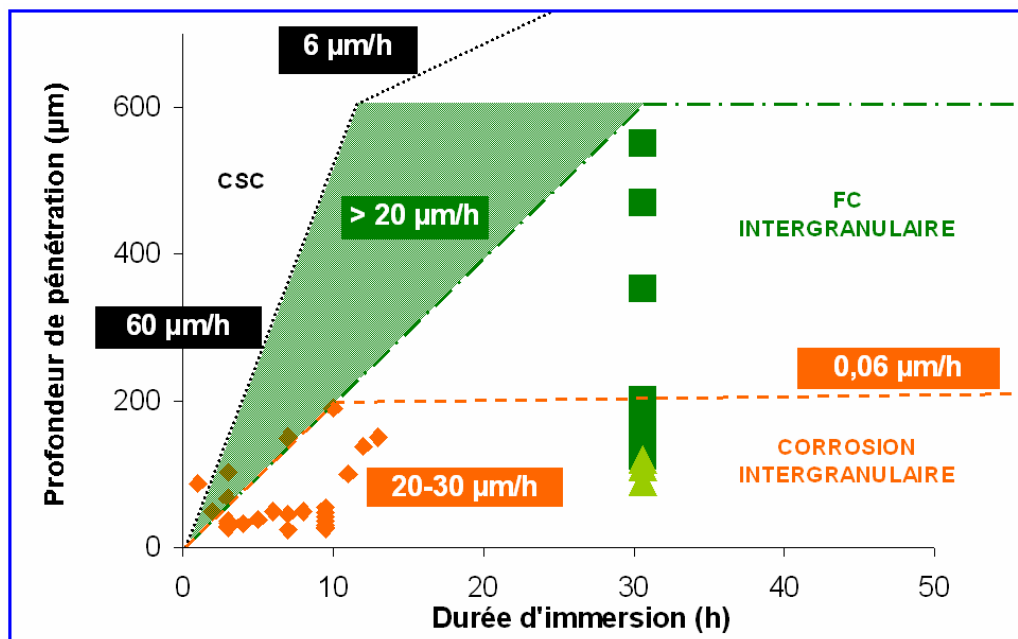
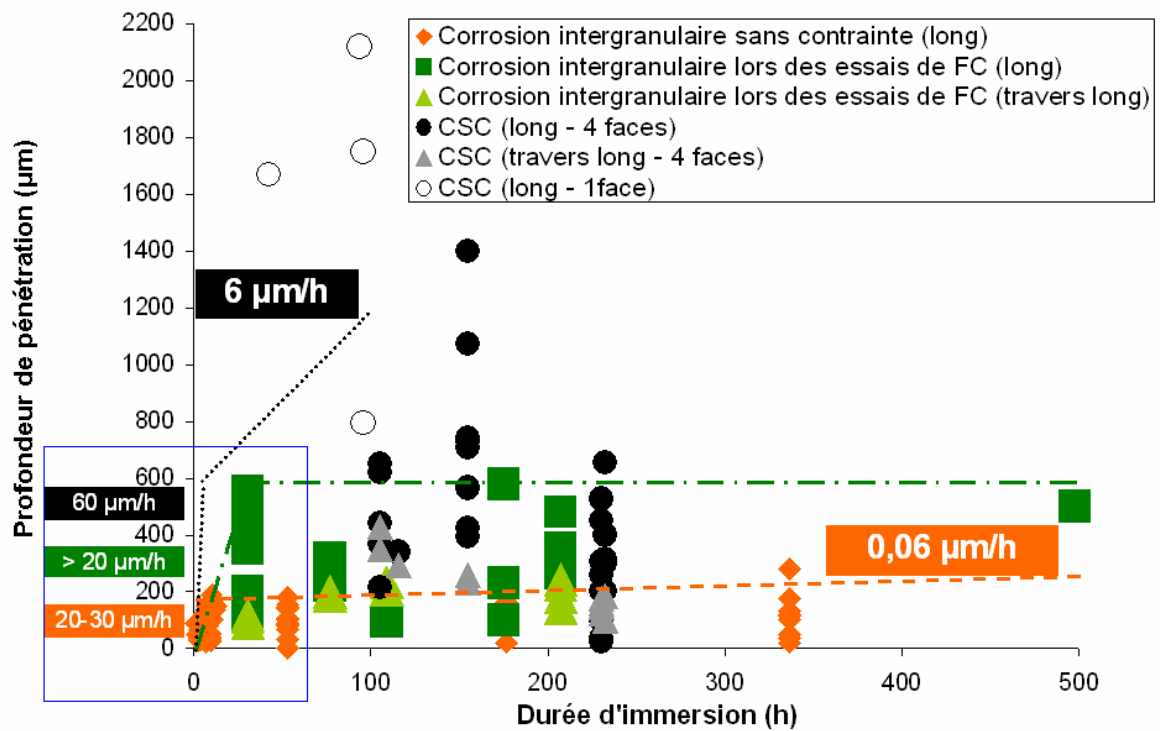


Figure IV-48 : Profondeurs et vitesses de pénétration de la corrosion intergranulaire mesurées sur le faciès : en vert : après fatigue corrosion ; en gris et noir : après CSC (Chapitre III) et en orange : en l'absence de contrainte appliquée (Chapitre II). Chaque alignement vertical de points représente les profondeurs des fissures mesurées sur le faciès d'un essai interrompu.

3.2.3 Mécanisme de FC intergranulaire

Les similitudes entre les morphologies, profondeurs maximales atteintes et vitesses de propagation des défauts intergranulaires de fatigue corrosion et des défauts intergranulaires - dans le régime rapide avant désoxygénation - étudiés jusqu'à présent nous amènent à conclure qu'il s'agit du même mécanisme : un **mécanisme de dissolution anodique assistée, dans le cas de la FC intergranulaire, par la contrainte cyclique**. Au delà de 600 μm de profondeur, l'endommagement devient transgranulaire.

3.3 Fatigue corrosion transgranulaire

La zone transgranulaire de FC est rugueuse. Elle présente des stries, des chevrons et des marches comparables à ceux observés en fatigue à l'air (Figure IV-49a et 49b). Aucune facette cristallographique n'est observée, que ce soit dans l'air ou dans le milieu corrosif. Nous pouvons constater sur la figure IV-49b que le faciès en fatigue corrosion est plus plat que celui observé en fatigue à l'air. Ceci est accord avec la bibliographie et les études comparatives entre les milieux hydrogénants et les milieux inertes [Ro, 2007].

En faisant la synthèse entre les essais de fatigue et ceux de traction lente (Chapitre III), il convient de souligner, qualitativement, la **forte tendance de ce système à passer d'un endommagement intergranulaire à un endommagement transgranulaire** dès que la déformation plastique locale est suffisante. En effet, des zones de propagation transgranulaire avaient été observées occasionnellement sur le faciès d'éprouvettes sollicitées en traction lente. La figure IV-50 présente les différents types de faciès transgranulaires observés en fatigue à l'air (Figure IV-50a), en CSC (Figure IV-50b) et en FC (Figure IV-50c).

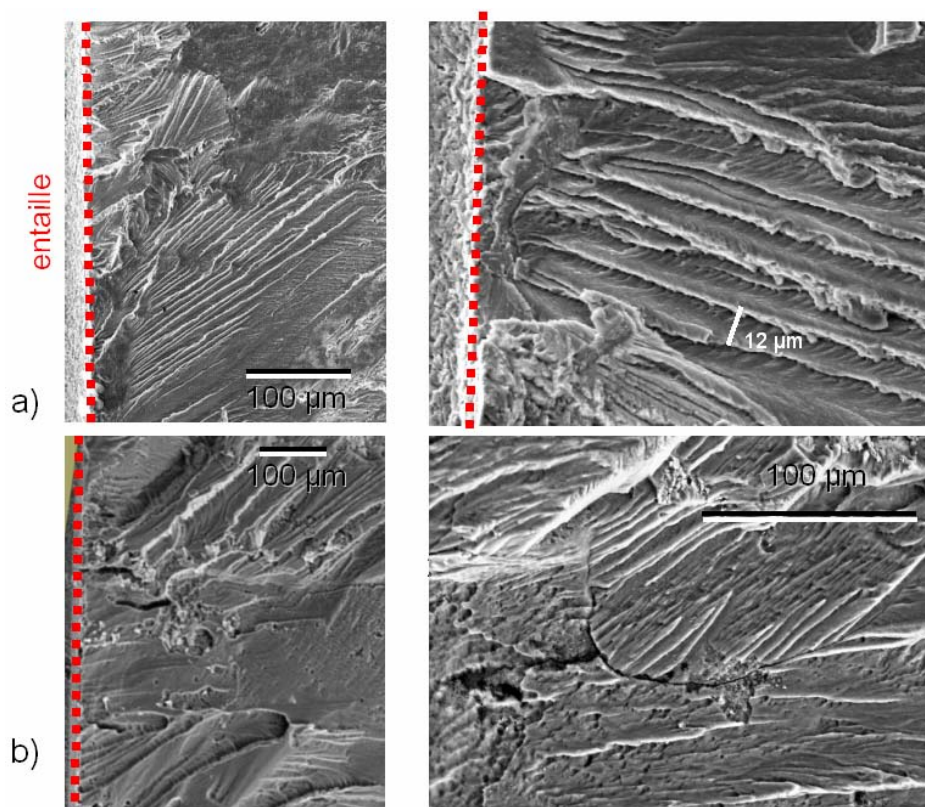


Figure IV-49 : Stries et chevrons formés sur le faciès de rupture d’une éprouvette entaillée sollicitée a) en fatigue à l’air ($\sigma_{\max}=250$ MPa, $R=0.6$ et $f=1$ Hz), b) en fatigue corrosion ($\sigma_{\max}=250$ MPa, $R=0.6$ et $f=0.1$ Hz).

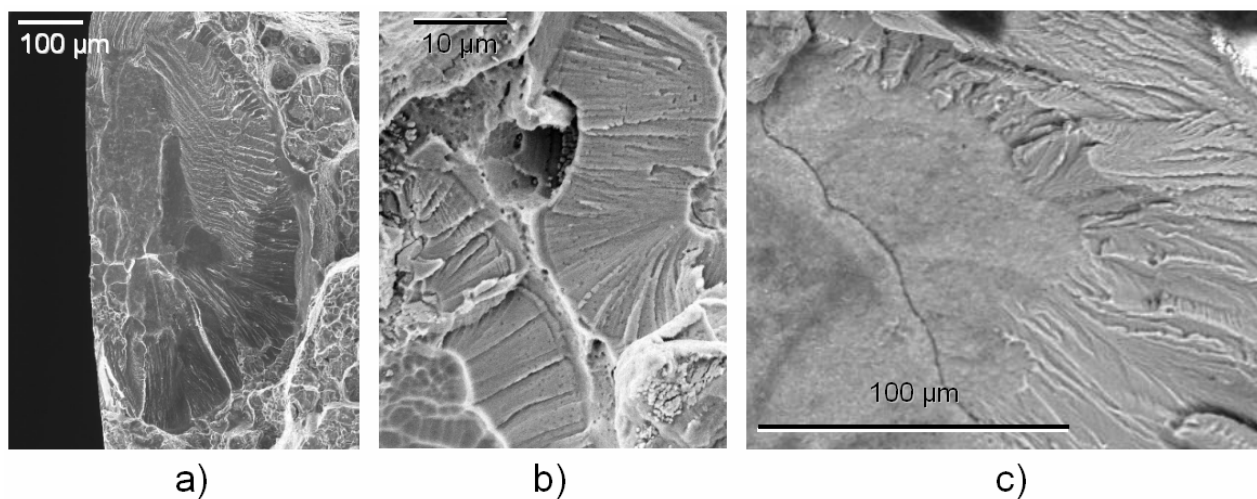


Figure IV-50 : Transition intergranulaire/transgranulaire : a) Propagation transgranulaire en fatigue à l’air à partir d’un défaut intergranulaire obtenu par pré-corrosion (90000 cycles, $\sigma_{\max}=250$ MPa, $R=0.6$ et $f=1$ Hz) ; b) Propagation transgranulaire, discontinue, en traction lente ; c) Transition intergranulaire/transgranulaire en fatigue corrosion (37000 cycles, $\sigma_{\max}=250$ MPa, $R=0.6$ et $f=0.1$ Hz).

3.3.1 Forme des fissures transgranulaires en FC

Deux formes de fissures transgranulaires ont été observées sur les faciès de rupture d'éprouvettes sollicitées en FC :

- des fissures transgranulaires **isolées** avec un **front semi-elliptique** formant une couronne transgranulaire autour des défauts intergranulaires semi-elliptiques isolés (Figure IV-51a).
- des fissures transgranulaires avec un **front rectiligne s'étendant sur toute la largeur de l'éprouvette**, lorsque les essais sont prolongés ou que la zone intergranulaire est déjà rectiligne. Cette morphologie de fissure résulte donc soit de la coalescence des couronnes transgranulaires autour des défauts intergranulaires semi-elliptiques isolés (Figure IV-51b), soit de la coalescence des défauts intergranulaires semi-elliptiques isolés, la propagation transgranulaire suivant le front intergranulaire rectiligne existant (Figure IV-51c).

Sur les éprouvettes où le front intergranulaire rectiligne (Figure IV-51c) a été simulé par une entaille (Figure IV-51d), la propagation transgranulaire en fatigue s'amorce directement dans l'entaille. Un liseré transgranulaire est systématiquement observé après l'entaille sur le faciès (Figure IV-52).

Le comportement à l'air des éprouvettes entaillées a été caractérisé d'un point de vue macroscopique. L'effet de la profondeur de l'entaille et de la contrainte maximale sur le nombre de cycles à rupture a été analysé. Comme attendu, plus le facteur d'intensité des contraintes initial est important (de $1.23 \text{ MPa.m}^{1/2}$ à $2.18 \text{ MPa.m}^{1/2}$), plus la durée de vie diminue (de 450000 cycles à 100000 cycles à rupture).

Dans le cas des fissures longues (essais sur éprouvettes CT), la préfissure est transgranulaire. Elle débute sur le chevron puis s'étend sur toute la largeur de l'éprouvette, sur un front quasi rectiligne. La fissuration en fatigue (corrosion) continue de façon transgranulaire avec un front plus ou moins rectiligne (Figure IV-51e).

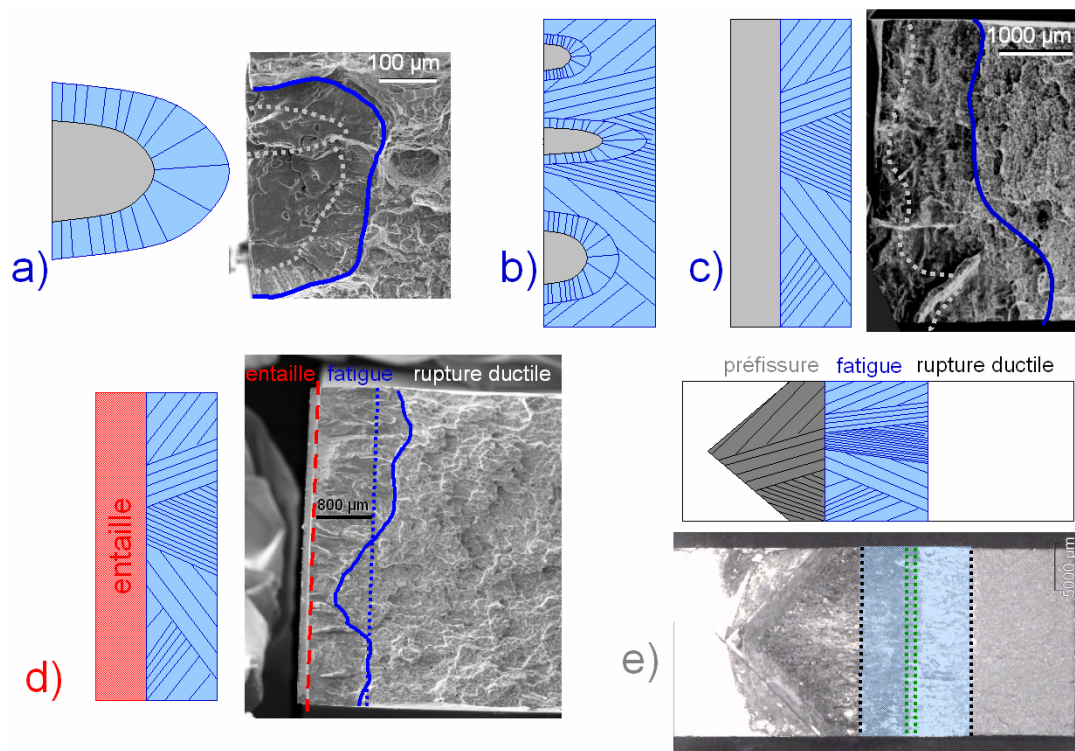


Figure IV-51 : Morphologie du front de la zone transgranulaire : a) fronts intergranulaire et transgranulaire semi elliptiques ; b) front intergranulaire semi-elliptique et front transgranulaire rectiligne ; c) fronts intergranulaire et transgranulaire rectilignes ; d) entaille et front transgranulaire rectilignes ; e) éprouvette CT : front transgranulaire rectiligne.

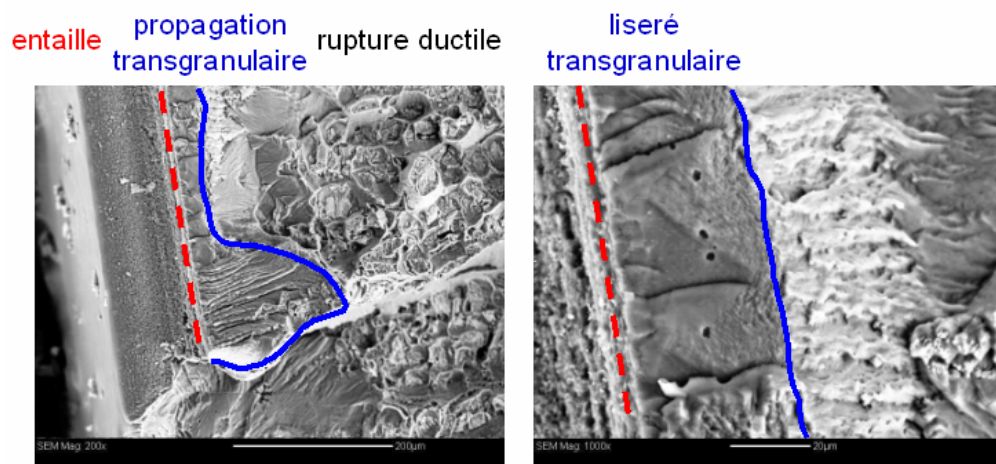


Figure IV-52 : Liseré transgranulaire systématiquement observé après les entailles.

3.3.2 Profondeurs et vitesses de propagation transgranulaire

Dans les conditions des essais de fatigue corrosion ($\sigma_{\max}=250$ MPa), au delà de 600 μm , les fissures sont transgranulaires. Pour déterminer la vitesse de propagation transgranulaire en fatigue corrosion, nous avons mesuré la profondeur (Δa_{trans}) de toutes les zones transgranulaires présentes sur le faciès (8 essais, 33 défauts observés), que nous reportons en fonction du nombre de cycles (Figure IV-53). Les essais sur éprouvettes entaillées sont également présentés en rouge sur la figure IV-53. Un des essais sur éprouvette entaillée a été instrumenté par suivi électrique : l'évolution in situ de la profondeur de la fissure transgranulaire en fonction du nombre de cycles est représentée par la courbe rouge sur la figure IV-53. Nous rappelons ici que seule la zone transgranulaire est étudiée.

3.3.2.1 Profondeurs des fissures transgranulaires

Les profondeurs de propagation transgranulaire en fatigue corrosion sont importantes : les zones transgranulaires peuvent s'étendre sur plus d'un millimètre après le défaut intergranulaire ou l'entaille. Les profondeurs de propagation transgranulaire dans le cas d'éprouvettes entaillées sont supérieures aux profondeurs atteintes par les défauts isolés. D'une façon générale, dès que la propagation transgranulaire se fait sur un front étendu (à partir d'un front intergranulaire rectiligne, à partir d'une entaille ou par coalescence des couronnes transgranulaires semi-elliptiques en un front rectiligne), les profondeurs de propagation sont plus importantes en raison d'un facteur d'intensité de contraintes associé plus élevé, comme nous l'avons vu au chapitre III (Figure IV-53).

Sur les faciès de rupture, nous avons constaté sur plusieurs défauts une propagation transgranulaire débutant sur un joint de grains et s'arrêtant sur le suivant (Figure IV-54a). **Le franchissement des joints de grains**, même en propagation transgranulaire, semble constituer un obstacle à la propagation mais ne la bloque pas. En effet, lorsque la longueur de la fissure est importante (supérieure à la taille de grain), des fissures transgranulaires franchissant un joint de grains ont été mises en évidence grâce à la technique d'EBSD. La figure IV-54b présente une coupe transverse d'une fissure secondaire traversant un joint de grains. Le ralentissement au

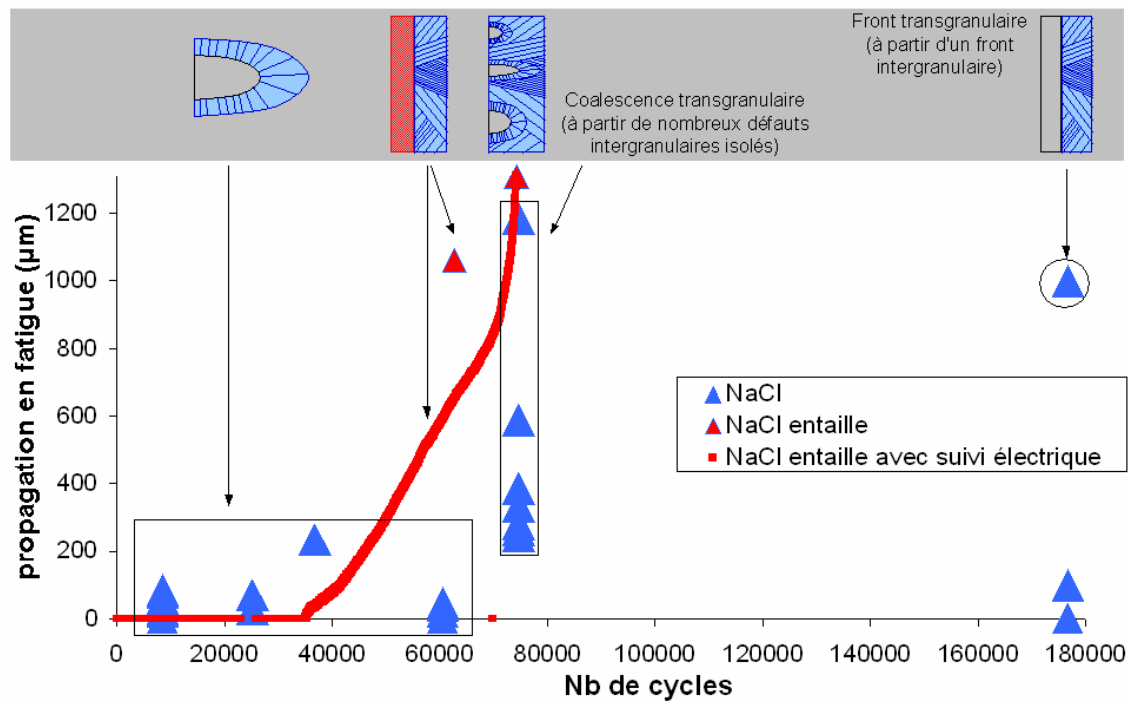


Figure IV-53 : Profondeur de propagation transgranulaire (Δa_{trans}) mesurée sur le faciès après fatigue corrosion. Chaque ligne verticale de points représente les profondeurs de propagation transgranulaire mesurées sur le faciès d'un essai interrompu. En rouge sont présentées les mesures sur éprouvettes entaillées dont une a été instrumentée avec le suivi électrique (courbe rouge).

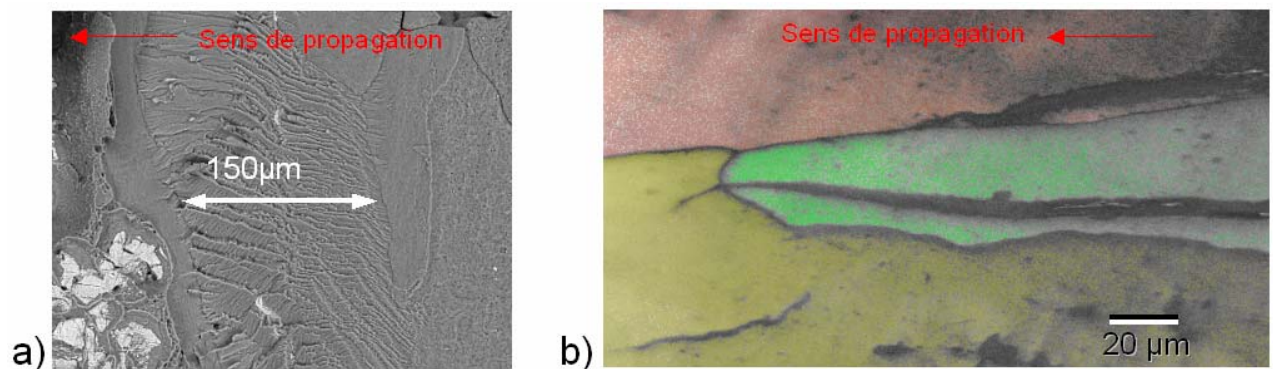


Figure IV-54 : a) Propagation transgranulaire d'un joint de grains à un autre ; b) propagation transgranulaire traversant un joint de grains, observée en EBSD.

franchissement des joints de grains peut s'expliquer par le changement d'orientation cristallographique entre les grains.

3.3.2.2 Estimation des vitesses de propagation transgranulaire

Une estimation des vitesses de propagation par cycle a tout d'abord été réalisée **pour chaque défaut** en supposant que la vitesse est constante pendant la propagation et que tous les cycles contribuent à l'avancée de la fissure. Cette estimation sera donc meilleure pour les essais courts où les fissures se sont peu propagées. Il est ainsi possible de tracer $da/dN = \Delta a_{trans}/N_r = f(N_r)$ (Figure IV-55) où une ligne de points verticale donne un aperçu de la **dispersion des vitesses locales** sur défauts isolés. La vitesse de propagation en FC transgranulaire des fissures semi-elliptiques vaut en moyenne **6 nm/cycle** (droite en pointillés sur la figure IV-55).

Les vitesses mesurées sur les **éprouvettes entaillées instrumentées avec le suivi électrique** sont également présentées sur la figure IV-55 par des symboles ouverts. En supposant la vitesse de propagation constante tout au long de l'essai comme pour les fissures semi-elliptiques, une vitesse de propagation en FC transgranulaire moyenne des défauts à front rectiligne peut être donnée à **18 nm/cycle**. Les vitesses de propagation sont plus élevées dans le cas des éprouvettes entaillées. Ceci peut s'expliquer en termes de ΔK comme pour les essais de CSC.

3.3.2.3 Synergie

Pour déterminer l'effet du milieu corrosif sur la propagation transgranulaire en fatigue, nous avons comparé les profondeurs et les vitesses de propagation obtenues pour deux types d'essais : les essais **en milieu corrosif** présentés précédemment et des essais réalisés **en milieu de référence sur éprouvettes pré-corrodées dans les mêmes conditions mécaniques**. La pré-corrosion permet de reproduire naturellement les défauts intergranulaires.

3.3.2.3.1 Choix du milieu de référence

En fatigue, l'air n'est pas un milieu neutre pour les alliages d'aluminium [Feeney, 1970]. Nous avons réalisé des essais sous courant d'argon et à l'air ambiant. Pour tester l'effet de ces deux milieux, nous avons réalisé quatre essais : un essai sous courant d'argon à $f=1$ Hz, un essai à l'air à $f=1$ Hz, un essai à l'air à $f=0.1$ Hz et un essai en milieu corrosif à $f=0.1$ Hz. L'objectif était d'une

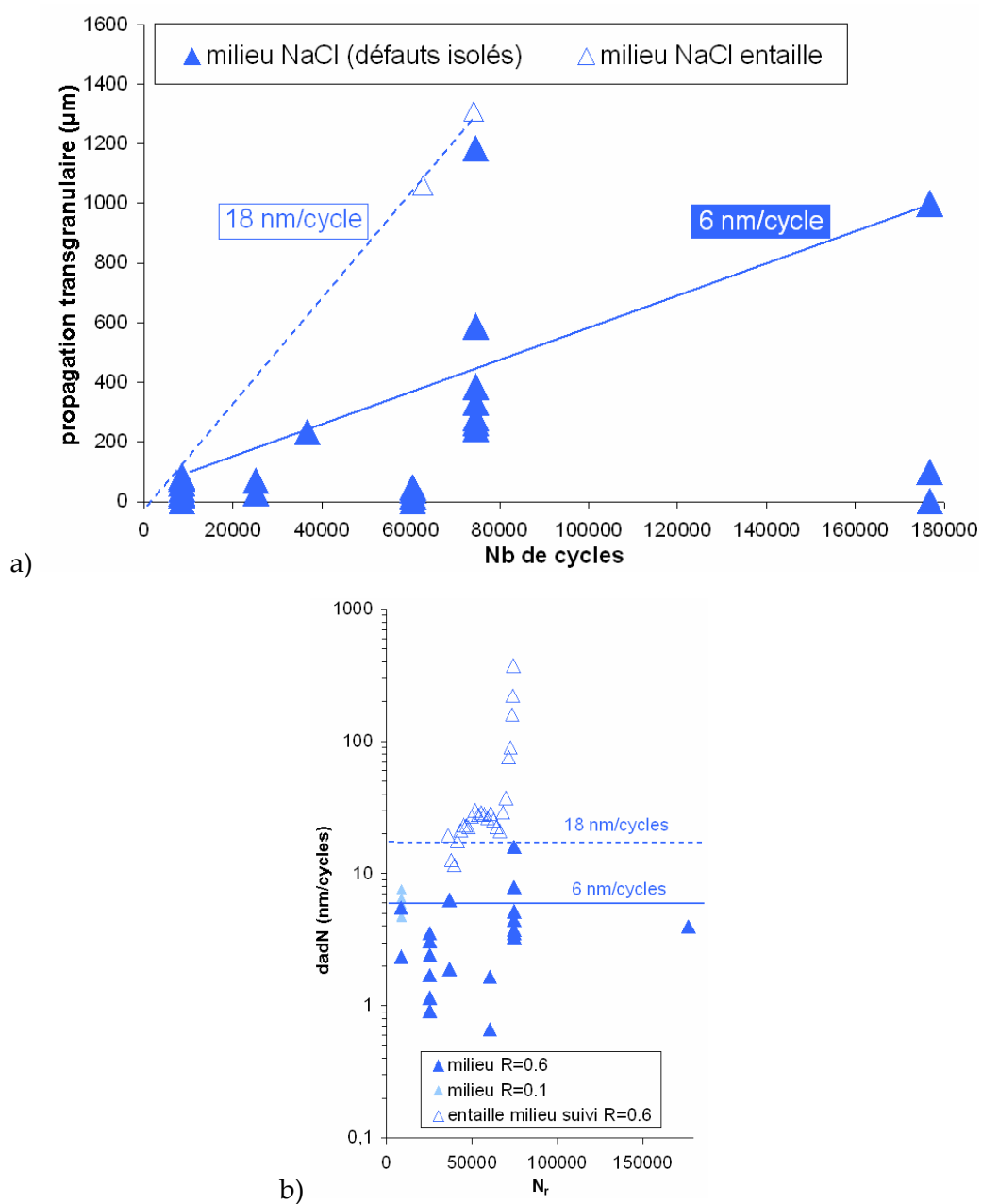


Figure IV-55 : a) Profondeurs et b) Vitesses de propagation de fatigue corrosion (i) déterminées sur des essais interrompus sur des éprouvettes lisses présentant des défauts intergranulaires semi-elliptiques isolés en supposant la vitesse constante (symboles pleins) et (ii) déterminées sur des éprouvettes entaillées instrumentées avec le suivi électrique (vitesse instantanée) (symboles ouverts) dans les mêmes conditions mécaniques ($R=0.6$, $f=0.1$ Hz, $\sigma_{\max}=250$ MPa), La droite continue présente la vitesse moyenne de propagation transgranulaire des défauts semi-elliptiques isolées et la droite en pointillés présente la vitesse moyenne de propagation transgranulaire dans le cas des éprouvettes entaillées.

part de comparer le courant d'argon et l'air à 1 Hz, de déterminer si la fréquence (1 Hz et 0.1 Hz) avait un effet sur la propagation à l'air et d'autre part de comparer l'air et le milieu à corrosif $f=0.1$ Hz.

Aucune différence notable sur la profondeur de propagation n'a été constatée entre l'essai sous courant d'argon et l'essai à l'air. Concernant l'effet de la fréquence sur la fatigue à l'air : à 0.1 Hz, la propagation semble plus importante qu'à 1 Hz. Cependant, 25200 cycles n'entraînent qu'une faible propagation des défauts originels et la taille du défaut originel varie sensiblement entre les deux essais. La comparaison est donc difficile. De plus, il a été démontré dans la littérature pour les alliages d'aluminium qu'une très faible teneur en eau suffit à induire un effet de FC [Ro, 2007]. Le montage sous courant d'argon n'étant pas complètement étanche, il est possible que la teneur en vapeur d'eau soit suffisante pour induire un effet de FC. Pour avoir une vraie référence, il faudrait pouvoir conduire des essais sous ultravide, ce qui n'est pas possible au laboratoire. Dans la suite, **l'air et le courant d'argon sont tous deux désignés comme « milieu de référence »**, puisqu'ils induisent des effets de fatigue corrosion.

3.3.2.3.2 Effet du milieu corrosif NaCl 0.5 M

En milieu corrosif, seulement 3 défauts intergranulaires sur 33 n'ont pas donné lieu à une avancée transgranulaire de fissure. En milieu de référence, 35 défauts intergranulaires sur 61 n'ont pas donné lieu à une avancée de fissure transgranulaire. **Le milieu corrosif semble faciliter l'amorçage d'une fissure transgranulaire.**

En comparant les profondeurs de propagation transgranulaire en milieu de référence sur éprouvettes pré-corrodées (en noir) et en milieu corrosif (en bleu), **un net effet du milieu sur les profondeurs de propagation transgranulaire en fatigue a été mis en évidence** (Figure IV-56).

En supposant une vitesse de propagation constante tout au long de l'essai, **un facteur d'accélération entre 2 et 3 a été mis en évidence en milieu corrosif chloruré par rapport à l'air** (Figure IV-57) : un facteur 3 pour les défauts transgranulaires à front semi-elliptique (6 nm/cycle en milieu corrosif contre 2 nm/cycle en milieu de référence) et un facteur 2 pour les défauts transgranulaires à front rectiligne (18 nm/cycle en milieu corrosif contre 9 nm/cycle en milieu de référence). Cette estimation est en bon accord avec ce qui a été observé dans la littérature sur des

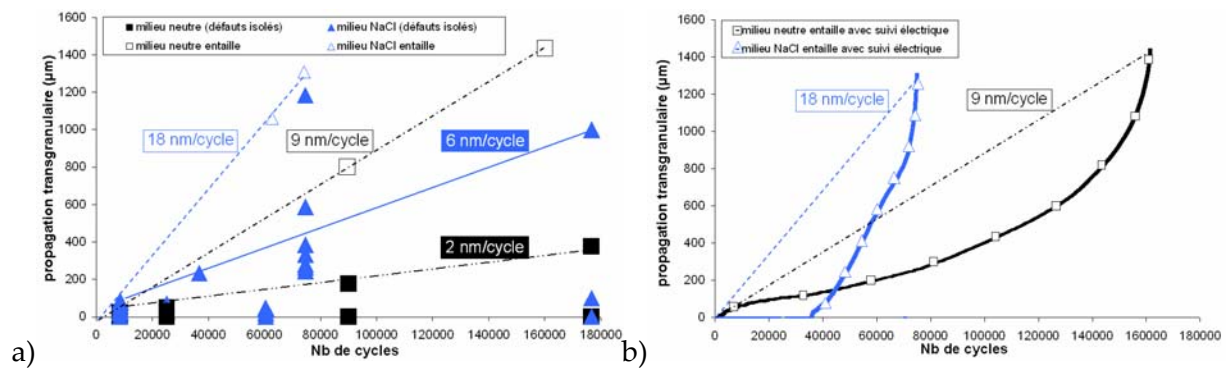


Figure IV-56 : Profondeurs de propagation transgranulaire observées en fatigue corrosion en bleu ($R=0.6$, $f=0.1$ Hz, $\sigma_{\max}=250$ MPa) et en fatigue en milieu de référence en noir ($R=0.6$, $f=1$ Hz, $\sigma_{\max}=250$ MPa) : a) sur des éprouvettes lisses pré-corrodées présentant des défauts intergranulaires semi-elliptiques (symboles pleins) et sur des éprouvettes entaillées (symboles ouverts), dans chacun des cas, les vitesses moyennes sont indiquées par des droites en supposant la vitesse constante pendant l'essai ; b) sur des éprouvettes entaillées instrumentées avec le suivi électrique.

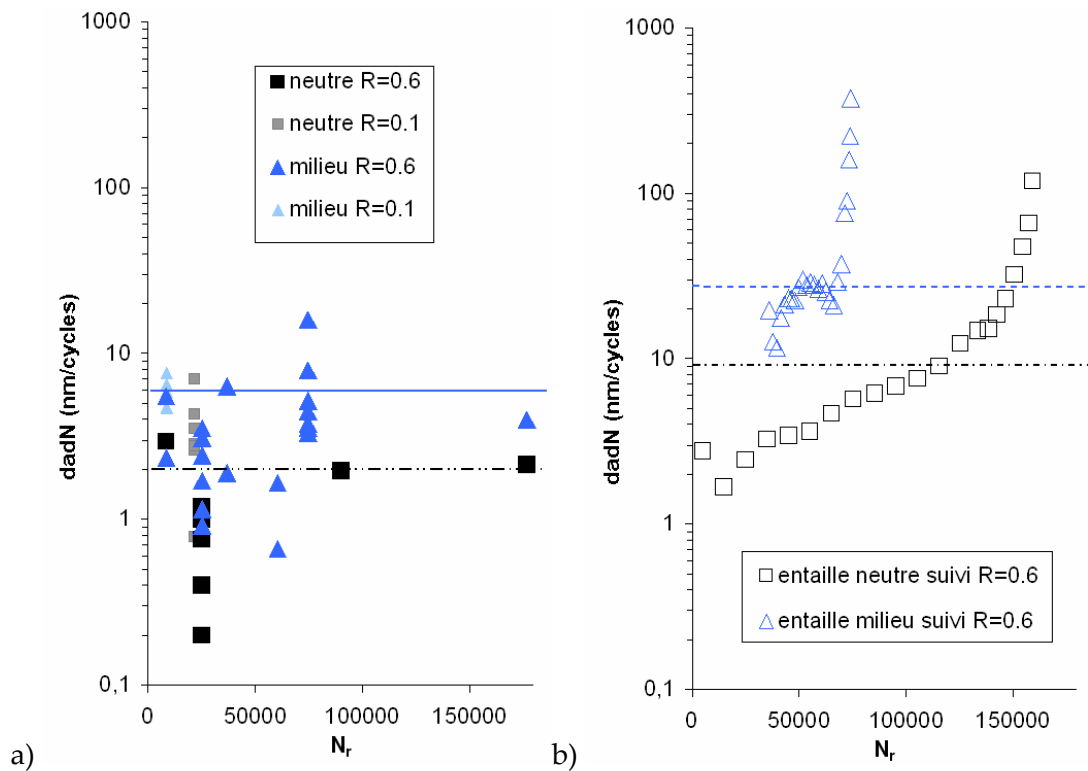


Figure IV-57 : Vitesse de propagation observée en fatigue corrosion $R=0.6/0.1$, $f=0.1$ Hz, $\sigma_{\max}=250$ MPa sur éprouvettes lisses et en fatigue sur éprouvettes pré-corrodées présentant des défauts intergranulaires semi-elliptiques isolés $R=0.6$, $f=1$ Hz, $\sigma_{\max}=250$ MPa ; a) Les symboles pleins sont obtenus par des essais interrompus sur des éprouvettes lisses présentant des défauts intergranulaires semi-elliptiques isolés en supposant la vitesse constante, b) les symboles ouverts ont été déterminés sur des éprouvettes entaillées instrumentées avec le suivi électrique (vitesse instantanée).

éprouvettes pré-fissurées [Feeney, 1970]. Le suivi électrique (Figure IV-56b) permet de retrouver le facteur 2 sur le nombre de cycles à rupture et de constater que le facteur d'accélération n'est pas constant au cours de l'essai.

3.3.3 Mécanisme de FC transgranulaire

L'effet accélérateur du milieu corrosif est modeste mais visible. D'après nos résultats et au vu des similitudes entre les faciès de rupture en fatigue à l'air humide et en fatigue en milieu NaCl, nous avons conclu à un mécanisme de **fatigue plastique transgranulaire assistée par le milieu corrosif**. Le mécanisme d'endommagement à l'échelle microscopique n'est pas connu. D'après les résultats de la bibliographie, il ne s'agit ni d'un mécanisme de décohésion pure le long de facettes cristallographiques, ni d'un mécanisme de localisation de la déformation (HELP). Nous pouvons simplement souligner l'effet important de la plasticité et de l'hydrogène adsorbé.

Pour résumer cette partie concernant la fatigue corrosion transgranulaire, deux formes de défauts ont été observées : des fissures de FC transgranulaires **isolées à front semi-elliptique** et des fissures de fissures de FC transgranulaires **à front rectiligne**. **Un facteur d'accélération entre 2 et 3 a pu être mis en évidence en milieu corrosif chloruré par rapport à l'air**. Le mécanisme retenu est un mécanisme de **fatigue plastique transgranulaire assistée par le milieu corrosif**. L'effet de l'hydrogène dans le mécanisme n'est pas identifié.

Si nous reprenons l'ensemble de l'endommagement en FC à partir d'une surface lisse, **il y a une transition entre un mécanisme de dissolution anodique intergranulaire assistée par la contrainte cyclique et un mécanisme de propagation transgranulaire de fatigue assistée par le milieu corrosif**. La notion de « défaut critique » présentée au chapitre III peut être utilisée ici, puisque nous avons mis en évidence un changement de mécanisme. La forte propension de cet alliage à produire des fissures transgranulaires par plasticité cyclique ou monotone en traction lente nous incite à penser que c'est **l'endommagement plastique qui pilote le changement de mécanisme**. Nous allons donc caractériser la transition entre ces deux types d'endommagement (FC intergranulaire et FC transgranulaire) en termes de **paramètres mécaniques (K, ΔK)**.

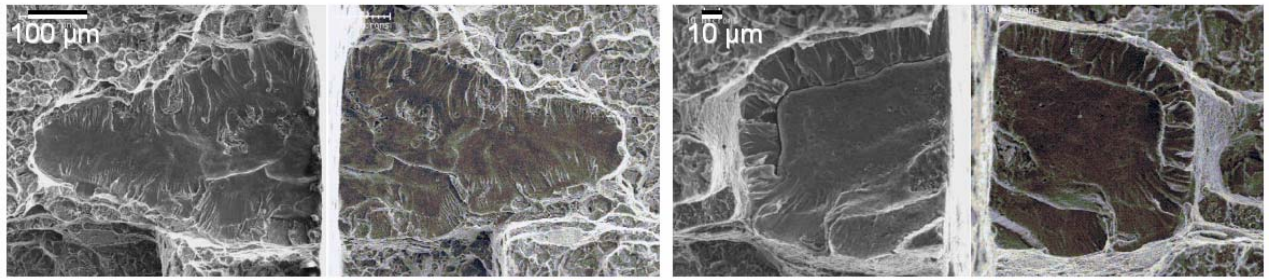


Figure IV-58 : Observation d'un même défaut sur les deux faciès de rupture d'une même éprouvette sollicitée en FC ($R=0.6$, $f=0.1$ Hz, $\sigma_{\max}=250$ MPa) pendant 25200 cycles.

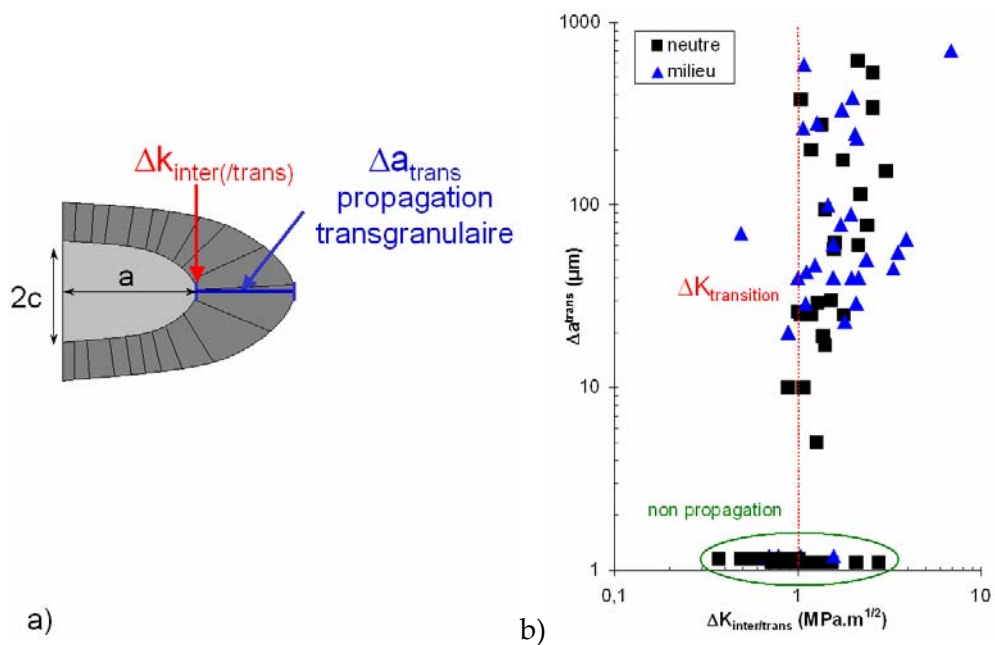


Figure IV-59 : a) Schéma présentant les différentes grandeurs calculées et comparées : l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes au maximum de la profondeur de pénétration intergranulaire : $\Delta K_{\text{inter(/trans)}}$ et la profondeur de propagation transgranulaire : Δa_{trans} ; b) Profondeur de propagation transgranulaire à partir du défaut intergranulaire : Δa_{trans} en fonction de l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes associé au défaut intergranulaire initial $\Delta K_{\text{inter(/trans)}}$.

3.4 Transition entre la FC intergranulaire et la FC transgranulaire

Nous avons observé les deux faciès de rupture d'une même éprouvette : les défauts intergranulaires sont l'image miroir l'un de l'autre (Figure IV-58). Ceci nous indique que le défaut intergranulaire n'évolue plus après l'amorçage de la fissure transgranulaire. La fin du défaut intergranulaire sur le faciès correspond donc à la transition entre l'endommagement intergranulaire et l'endommagement transgranulaire en FC. De plus, cette transition ne s'effectue pas forcément au niveau d'un nœud triple, il est donc raisonnable de penser que la transition a lieu quand un défaut intergranulaire atteint une **profondeur critique** où la vitesse de déformation plastique locale est suffisamment importante pour induire un endommagement transgranulaire. S'agissant d'un mécanisme plastique, il nous semble plus pertinent de caractériser la transition par $K_{\text{transition}}$ ou $\Delta K_{\text{transition}}$ (dynamique), ce qui permet de prendre en compte la géométrie du défaut (profondeur critique, forme) et le chargement mécanique appliqué. Il convient cependant de souligner que nous avons fréquemment observé des défauts géométriquement similaires conduisant ou non à la propagation d'une fissure transgranulaire. Il est donc clair que pour des amorces de la taille d'un grain, la cristallographie a une influence forte sur le passage inter/trans. L'influence de la cristallographie n'est pas considérée dans l'approche que nous proposons, basée sur la mécanique des milieux continus (K , ΔK).

Comme dans le chapitre III, le facteur d'intensité des contraintes associé aux défauts intergranulaires isolés semi-elliptiques a été calculé sur la base d'une fissure plane semi-elliptique de surface dans une plaque plane avec la formule de Wang. Le demi grand-axe (profondeur du défaut) est noté a et l'ouverture de la fissure en surface $2c$. Pour **chaque défaut** présent sur le faciès de rupture des éprouvettes, **l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes au maximum de la profondeur de pénétration intergranulaire est calculé**. Il est noté $\Delta K_{\text{inter/(trans)}}$ (Figure IV-59a). Les $\Delta K_{\text{inter/(trans)}}$ associés aux différents défauts intergranulaires semi-elliptiques présents sur les faciès sont compris entre 0.4 et 7 MPa.m^{1/2}. Afin de déterminer s'il existe une amplitude du facteur d'intensité des contraintes **caractéristique** de la transition entre le défaut intergranulaire et la fissure transgranulaire : $\Delta K_{\text{transition}}$, nous avons reporté la profondeur de propagation transgranulaire Δa_{trans} en fonction de $\Delta K_{\text{inter/(trans)}}$, pour tous les défauts observés (Figure IV-59b).

Le $\Delta K_{\text{transition}}$ correspond dans l'idéal à $\Delta K_{\text{inter/trans}}$ minimal associé aux défauts ayant donné lieu à une avancée de fissure transgranulaire et à $\Delta K_{\text{inter/(trans)}}$ maximal associé aux défauts n'ayant pas propagé en fatigue transgranulaire. On observe un recouvrement, mais on peut tout de même considérer que le $\Delta K_{\text{transition}}$ vaut environ $1 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs déterminées dans la littérature pour passer d'une piqure à une fissure, entre 1 et $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ suivant le rapport de charge [Chen, 1996b]. **Cette valeur de $\Delta K_{\text{transition}}$ peut être associée à une fissure intergranulaire de dimensions caractéristiques $c=250 \text{ }\mu\text{m}$ et $a=500 \text{ }\mu\text{m}$ sollicitée à $\sigma_{\text{max}}=250 \text{ MPa}$ et $R=0.6$.** Aucun défaut soumis à un $\Delta K < 1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ne propage de façon transgranulaire. Par contre, des défauts auxquels sont associés des ΔK jusqu'à $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ont été observés sans propagation transgranulaire. Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer la dispersion des résultats. Nous avons vu au chapitre précédent que les interactions élastiques entre les différents défauts semi-elliptiques intergranulaires peuvent sensiblement modifier le facteur d'intensité des contraintes en pointe de ces défauts. Les facteurs calculés ici ne tiennent pas compte de ces interactions. Il est possible que les défauts qui n'ont pas propagé soient écrantés par des défauts voisins. Le facteur d'intensité des contraintes réel serait alors plus faible. Une autre explication concerne la texture morphologique de la tôle et l'orientation cristallographique des grains : certains grains peuvent ne pas être orientés favorablement pour la propagation transgranulaire.

Le $\Delta K_{\text{transition}}$ vaut $1 \text{ MPa.m}^{1/2}$, quel que soit le type d'essais : en milieu corrosif, à l'air ou sous courant d'Argon. **Aucune influence notable du milieu sur la valeur de $\Delta K_{\text{transition}}$** (dans la limite de précision des mesures) n'a été observé. Par contre, nous pouvons souligner **une augmentation nette de la fraction d'amorces qui donnent lieu à une fissure transgranulaire** : 90% des défauts ont propagé en fatigue en milieu corrosif, contre 50% en milieu de référence.

Sur le graphique (Figure IV-44b), nous avons reporté tous les résultats d'essais interrompus, indépendamment du nombre de cycles appliqués (entre 8500 et 100000 cycles). Cependant, il peut y avoir un temps de latence à l'amorçage transgranulaire (nécessité d'une déformation plastique cumulée suffisante pour amorcer une fissure transgranulaire et former une strie) qui, pour les essais interrompus à 8500 cycles, peut conduire à conclure prématurément à une absence de propagation. Nous avons tracé les facteurs d'intensité des contraintes des défauts ayant entraîné

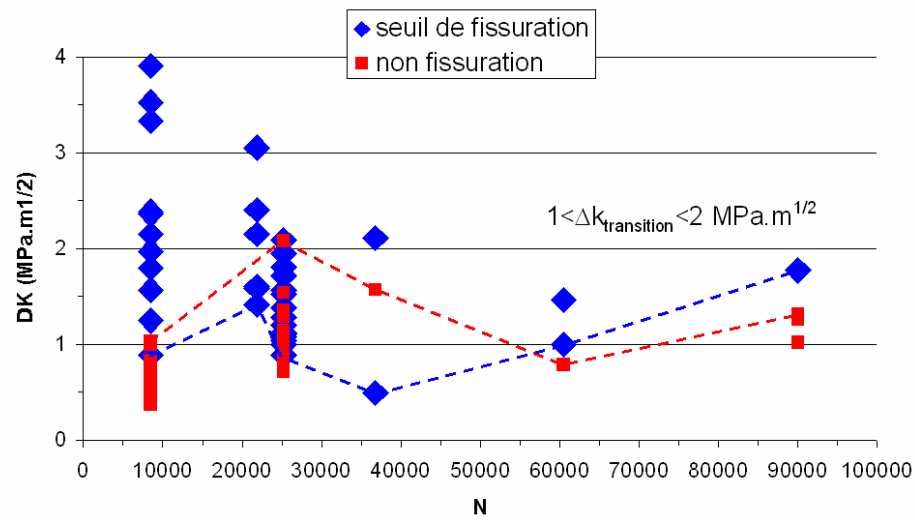


Figure IV-60 : Amplitude du facteur d'intensité des contraintes du défaut intergranulaire initial donnant ou non de la propagation transgranulaire en fonction du nombre de cycles à rupture.

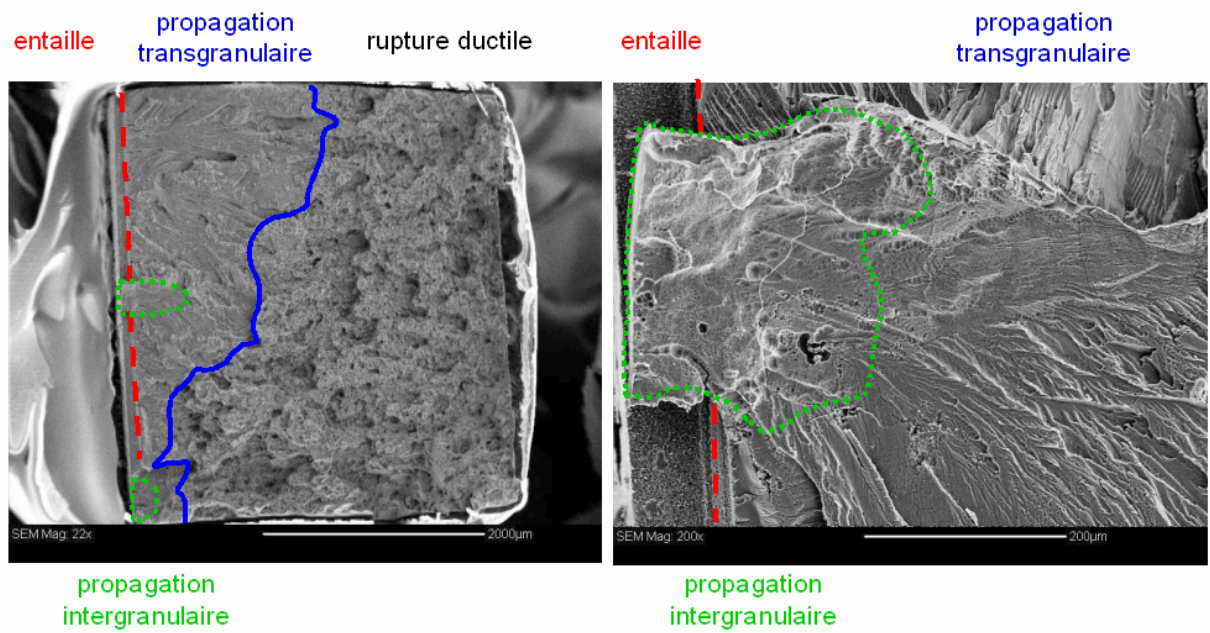


Figure IV-61 : Faciès de rupture montrant les différentes zones : entaille en rouge, zones intergranulaires en vert et zones transgranulaires en bleu.

une propagation (losange bleus sur la figure IV-60) et ceux ne donnant pas de propagation en fonction du nombre de cycles subi (carrés rouges sur la figure IV-60). Le $\Delta K_{\text{transition}}$ est proche de $1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ quelque soit le nombre de cycles subi. Etant donné le manque de statistique et l'effet important de la cristallographie, nous ne pouvons conclure sur l'existence d'un temps de latence à l'amorçage d'une fissure transgranulaire en fatigue et en FC.

Dans le cas des éprouvettes **entaillées**, **aucune fissure intergranulaire ne s'amorce en fond d'entaille**. Les zones intergranulaires se situent immédiatement au dessus ou en dessous du plan de propagation de la fissure transgranulaire de fatigue (Figure IV-61). Le facteur d'intensité des contraintes associé aux différentes entailles utilisées a été calculé sur la base d'une fissure latérale avec la formule de Gross et Brown, (Chapitre III, Eq. 14). Le ΔK pour une entaille de $120 \mu\text{m}$ sollicitée à $\sigma_{\text{max}}=250 \text{ MPa}$ et $R=0.6$ vaut **$2 \text{ MPa.m}^{1/2}$** . Nous sommes au dessus de la valeur de $\Delta K_{\text{transition inter/trans}}$ déterminée précédemment. Ceci peut expliquer l'absence de défaut intergranulaire à partir du fond de l'entaille. Dans le cas où la fissure démarre sur la surface lisse près de l'entaille, il s'agit d'un processus de corrosion intergranulaire sans contrainte : l'entaille fait écran entre la contrainte appliquée et le défaut intergranulaire. Nous avons déterminé les ΔK associés aux défauts intergranulaires observés sur le faciès : 1.2 et $1.4 \text{ MPa.m}^{1/2}$, pour des défauts de 125 et $190 \mu\text{m}$ de profondeur par 215 et $310 \mu\text{m}$ de largeur respectivement. Ces valeurs sont légèrement supérieures à $\Delta K_{\text{transition}}$ déterminé pour les défauts semi-elliptiques microscopiques isolés, mais la présence de l'entaille modifie le champ de contrainte, ce qui n'a pas été pris en compte dans le calcul de ΔK .

En résumé, ces premiers résultats indiquent que le **facteur d'intensité des contraintes** semble être un paramètre pertinent pour rationaliser les observations sur des défauts de taille et de forme variable. Une valeur du facteur d'intensité des contraintes de transition entre le défaut intergranulaire et le défaut transgranulaire : $\Delta K_{\text{transition}}$ est donné à **$1 \text{ MPa.m}^{1/2}$** . Malgré la dispersion des résultats expérimentaux, le calcul de ΔK va nous permettre de situer nos résultats par rapport aux données issues de la littérature et par rapport aux courbes de Paris classiques utilisées en fatigue : $da/dN=f(\Delta K)$.

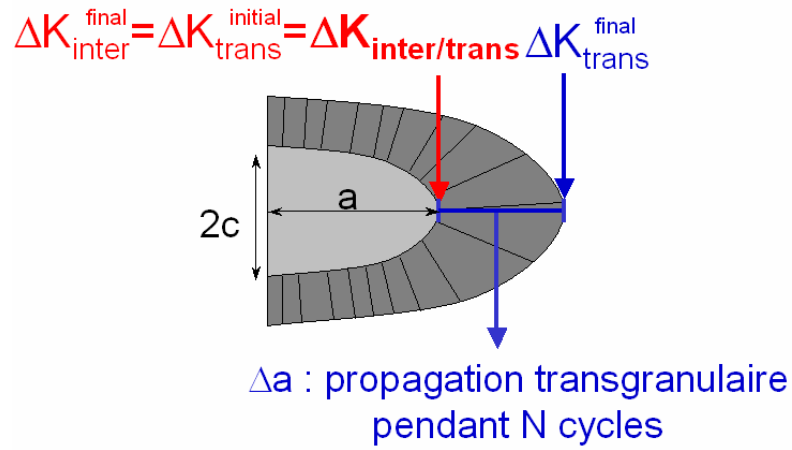


Figure IV-62 : Schéma expliquant le calcul de la vitesse de propagation transgranulaire en fonction des différentes amplitudes de facteur d'intensité des contraintes.

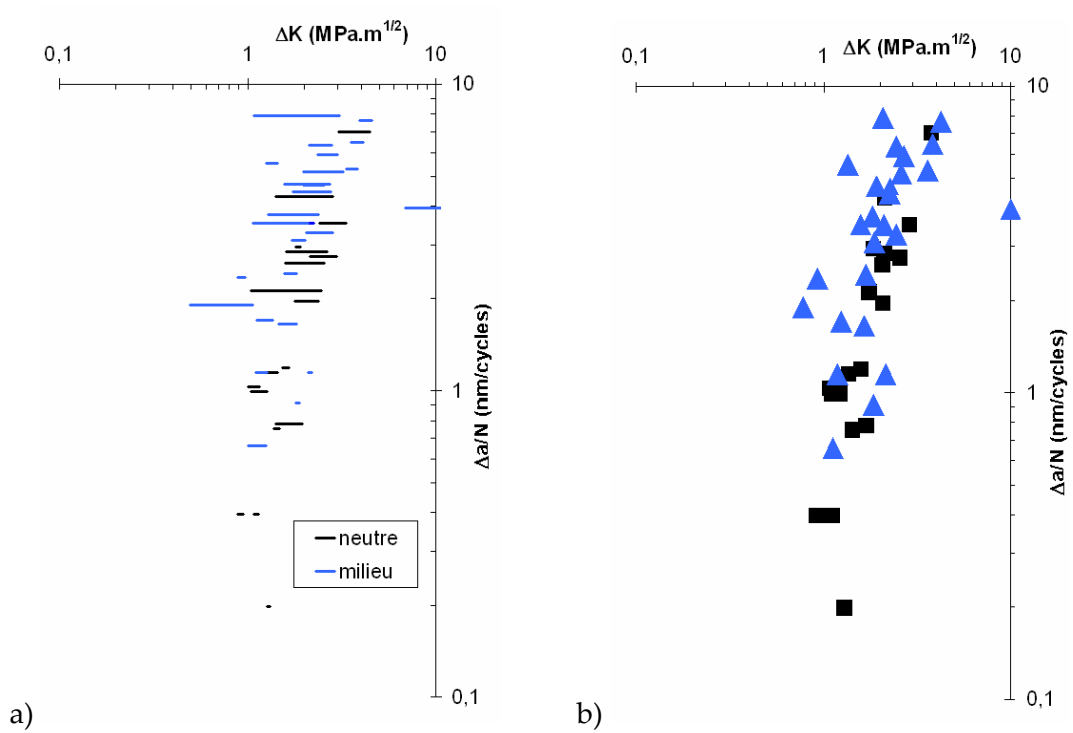


Figure IV-63 : Vitesse de propagation de la fissure transgranulaire, considérée constante a) en fonction du $\Delta K_{\text{inter/trans}}$ et du ΔK_{final} et b) en fonction d'une amplitude de facteur d'intensité des contraintes moyenne.

3.5 Unification des vitesses de propagation transgranulaire en fonction de l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes

L'amplitude du facteur d'intensité des contraintes a été identifiée comme le paramètre mécanique pertinent pour caractériser la transition entre la FC intergranulaire et la FC transgranulaire. Nous allons l'utiliser pour unifier les différents résultats obtenus en FC transgranulaire. Dans cette section, nous présentons les vitesses de propagation déterminées précédemment (§ 3.3.2) sous la forme classique d'une avancée de fissure par cycle : da/dN en fonction de ΔK . Pour ce faire, en l'absence de suivi in situ de la propagation, nous supposons la vitesse de propagation constante au cours de l'essai. Nous rappelons que nous ne considérons ici que la FC transgranulaire. **Pour chaque défaut semi-elliptique isolé**, le da/dN est calculé en divisant la longueur de propagation transgranulaire à partir du défaut intergranulaire (Δa_{trans}) par le nombre total de cycles de l'essai. On considère que les quelques heures nécessaires à la corrosion intergranulaire sont négligeables par rapport au nombre de cycle total. Nous avons calculé le ΔK initial correspondant au début de la propagation transgranulaire, qui est aussi le ΔK final du défaut intergranulaire, précédemment appelé $\Delta K_{inter/trans}$, et le ΔK_{final} de la propagation transgranulaire qui correspond au ΔK du défaut complet (intergranulaire + transgranulaire) observé sur le faciès (Figure IV-62). Nous reportons donc le $\Delta a_{trans}/N$ en fonction de $\Delta K_{inter/trans}$ et de ΔK_{final} . Chaque trait horizontal sur la figure IV-63 représente la vitesse de propagation de la fissure transgranulaire, considérée constante, entre le $\Delta K_{inter/trans}$ et le ΔK_{final} . La longueur du trait est fonction croissante de la longueur de propagation (Δa_{trans}). La lecture du graphique étant relativement lourde, nous avons reporté sur le graphique de droite la vitesse $\Delta a_{trans}/N$ en fonction d'un **ΔK moyen**, correspondant à la moyenne entre le $\Delta K_{initial}$ inter et le ΔK_{final} .

La vitesse en milieu (triangle bleu) est globalement supérieure à la vitesse en milieu de référence (carrés noirs). Les courbes semblent se rapprocher pour les ΔK plus élevés ($\Delta K > 3 \text{ MPa.m}^{1/2}$).

Nous avons également calculé le facteur d'intensité des contraintes associé aux **entailles**. Les essais instrumentés avec le suivi électrique ont permis de suivre l'évolution de la vitesse de propagation de la fissure transgranulaire au cours du temps. La pente du régime de Paris peut

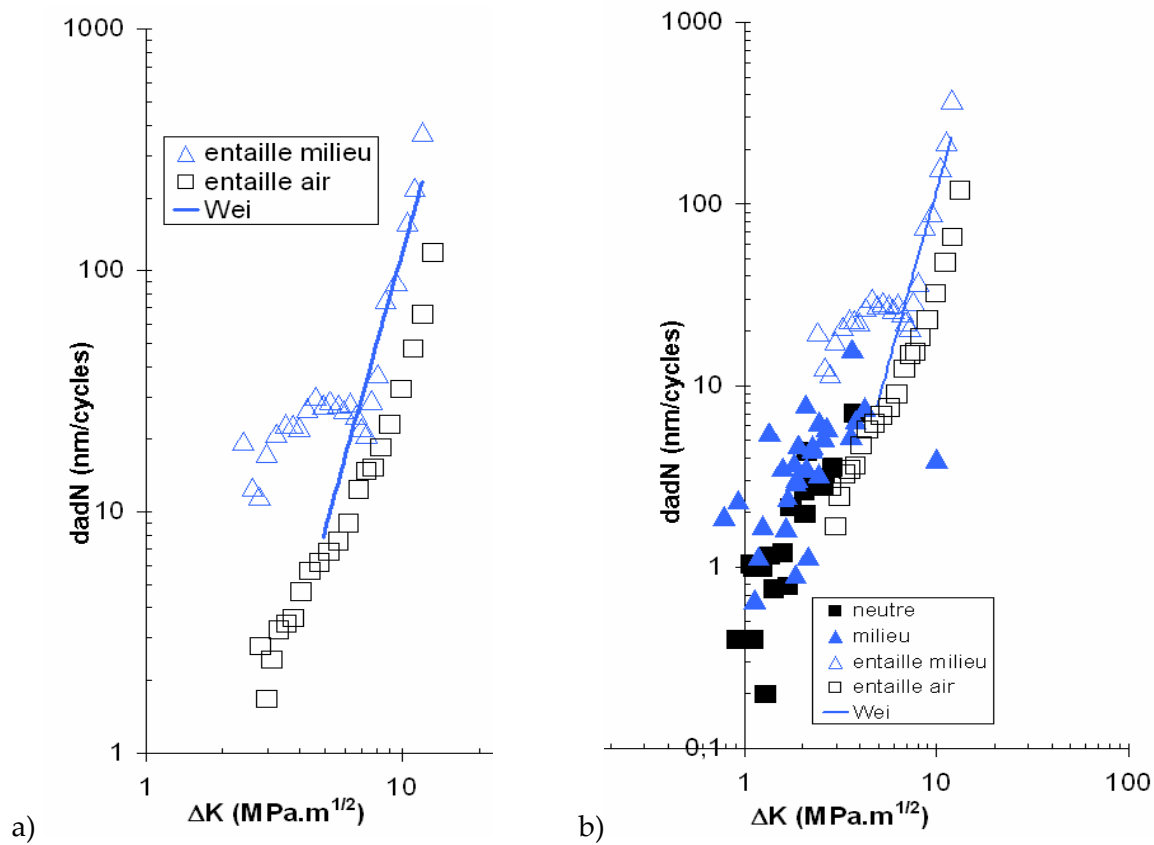


Figure IV-64 : a) Vitesse de propagation en fonction de l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes calculée dans le cas des éprouvettes entaillées instrumentées avec le suivi électrique. Les essais à l'air ($R=0.6$, $\sigma_{\max}=250$ MPa et $f=1$ Hz) sont en carrés noirs et les essais en milieu corrosif ($R=0.6$, $\sigma_{\max}=250$ MPa et $f=0.1$ Hz) sont en triangles bleus ; b) Superposition des figures IV-48b et IV-49a : les valeurs estimées à partir des défauts semi-elliptiques isolés en considérant la vitesse constante au cours de l'essai sont présentées par des symboles pleins, les vitesses déterminées sur les éprouvettes entaillées instrumentées avec le suivi électrique sont présentées par des symboles ouverts. La droite en bleu est la droite de Paris donnée par Wei dans NaCl 0.5 M, $R=0.1$, $f=10$ Hz : $da/dN(\text{m/cycle})=3.95 \times 10^{-11}(\Delta K-0.5)^{3.55}$.

être déterminée (Tableau IV-5) (Figure IV-64a). Le facteur d'accélération du milieu corrosif sur la propagation transgranulaire n'est pas constant sur tout le domaine des ΔK : **un facteur 5** est mis en évidence **aux faibles ΔK** (entre 3 et 5 MPa.m^{1/2}) et **un facteur 2 pour des ΔK plus élevés** (entre 7 et 10 MPa.m^{1/2}). La figure IV-64b présente, mis bout à bout, (i) les vitesses de propagation estimées sur les défauts isolés, (ii) les vitesses de propagation à partir d'entailles mesurées par suivi électrique et (iii) les résultats de Wei sur fissures longues. Malgré la grande dispersion venant des approximations et de l'influence supposée de l'orientation cristalline, nos résultats expérimentaux sur éprouvettes lisses et entaillées sont en bon accord avec ceux de la bibliographie sur éprouvettes CT obtenus pour des défauts de dimensions plus importantes, ce qui montre la pertinence de l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes comme paramètre mécanique contrôlant la propagation transgranulaire en FC sur toute la gamme des défauts.

Tableau IV-5 : Valeurs expérimentales des coefficients intervenant dans la loi de Paris

da/dN (en nm/cycle) = C ΔK^m	C	m
Fatigue en milieu corrosif 7< ΔK <10 MPa.m ^{1/2}	1.69×10 ⁻³	4.88
Fatigue en milieu de référence 4< ΔK <7 MPa.m ^{1/2}	0.676	1.40
Fatigue en milieu de référence 7< ΔK <11 MPa.m ^{1/2}	0.202	3.26
Wei NaCl 0.5 M [Feeney, 1970] 5< ΔK <10 MPa.m ^{1/2}	3.95×10 ⁻²	3.55

En résumé, concernant la FC du 2024-T351, la transition entre les défauts intergranulaires et les défauts transgranulaires a été étudiée en termes **d'amplitude du facteur d'intensité des contraintes** et vaut **1 MPa.m^{1/2}**. Ce paramètre nous a permis de rationaliser les résultats issus d'essais sur éprouvettes lisses pré-corrodées et sur éprouvettes entaillées et de les comparer avec les essais de la littérature sur éprouvettes CT. **Un facteur d'accélération du milieu a été déterminé en fonction du ΔK** : un facteur **5 aux faibles ΔK** et un facteur **2 pour les ΔK plus élevés**.

Pour vérifier l'unicité du paramètre contrôlant la propagation des fissures de fatigue transgranulaire, nous avons testé d'autres paramètres et notamment l'effet de la **fréquence** sur la propagation des fissures longues en FC.

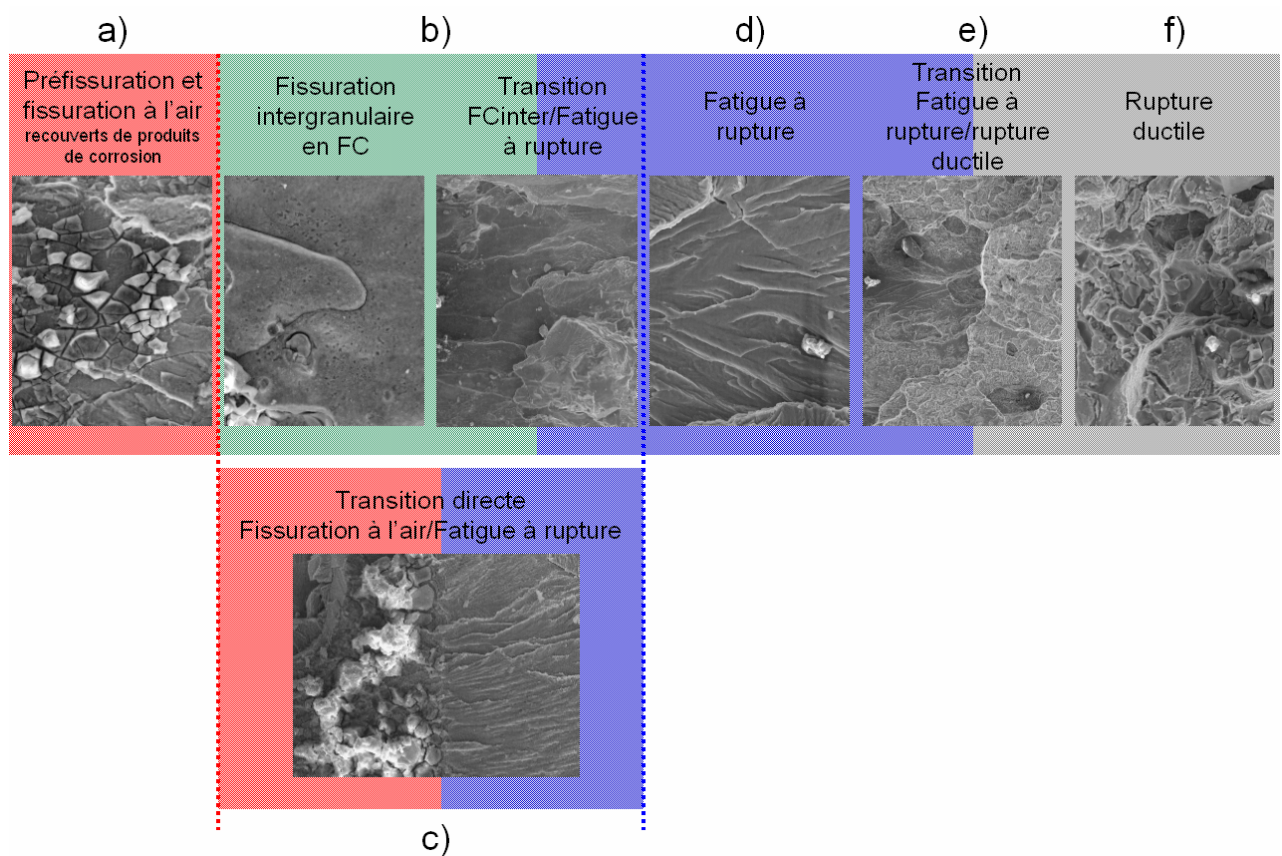


Figure IV-65: Faciès de rupture caractéristiques de toute la séquence : a) préfissure en fatigue ($R=0.1$) et fissure en fatigue à l'air ($R=0.6$, $F_{\max}=3.468$ kN) recouvertes de produits de corrosion ; b) fissure intergranulaire de fatigue corrosion lorsqu'un joint de grains émerge en pointe de fissure ($R=0.6$, $F_{\max}=3.468$ kN et $f=0.1$ Hz), transition fissure de fatigue corrosion intergranulaire/fatigue à rupture ; c) transition directe entre la fissure de fatigue à l'air et la fissure de fatigue à rupture lorsqu'il n'y a pas de joints de grains en pointe de fissure ; d) fissure de fatigue à rupture ($R=0.7$, $F_{\max}=5$ kN), e) transition fissure de fatigue à rupture/rupture ductile et f) rupture ductile.

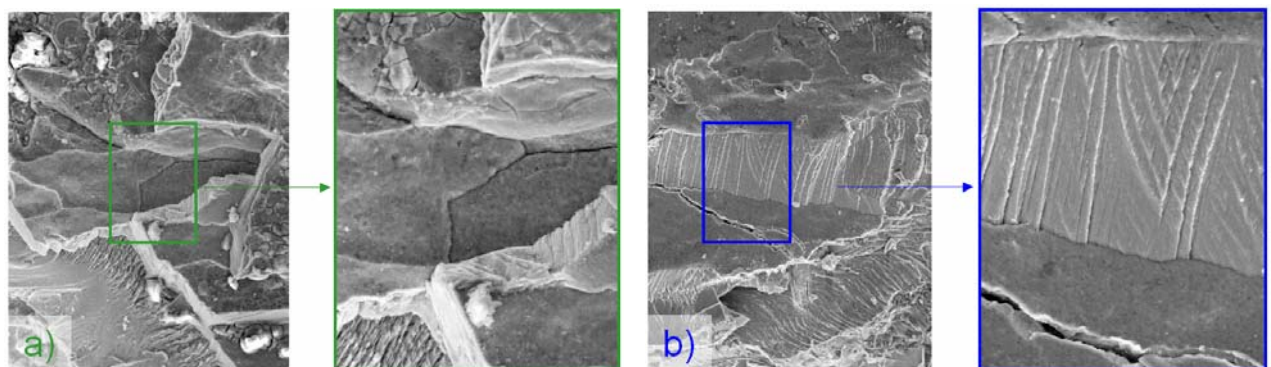


Figure IV-66 : a) zone intergranulaire en dessous du plan principal de propagation ; b) ligaments transgranulaires entre les zones intergranulaires.

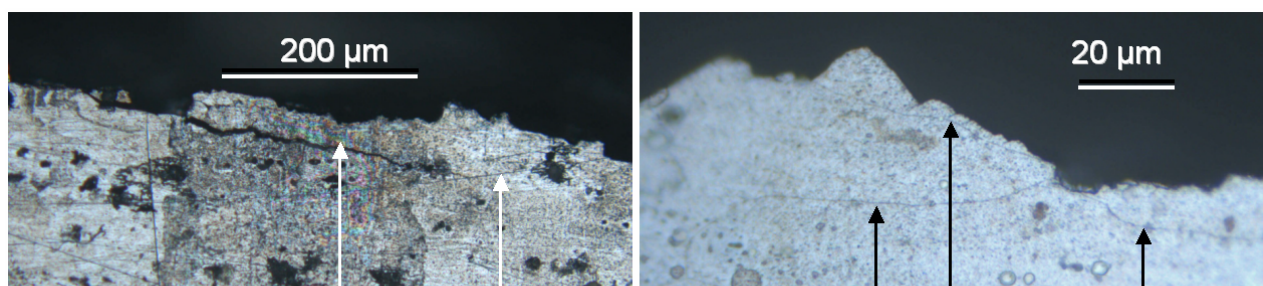
3.6 Transition transgranulaire/intergranulaire pour les fissures longues à basse fréquence

Dans le cas des essais de fatigue corrosion sur éprouvettes CT à 0.1 Hz, nous avons observé la **reprise inattendue de la corrosion intergranulaire** dans des conditions mécaniques où nous nous attendions, suite aux résultats sur éprouvettes carrées, à une propagation transgranulaire.

3.6.1 Morphologie des fissures longues

La figure IV-65 présente une séquence complète d'endommagement en fatigue et fatigue corrosion pour les **fissures longues**. Comme nous l'avons indiqué dans l'étude de la morphologie des zones intergranulaires (§ 3.2.1), aucune zone lisse intergranulaire n'a été observée dans le plan principal de propagation. Par contre, **des zones lisses intergranulaires** ont été observées soit au dessus soit en dessous du plan principal de fissuration transgranulaire (Figure IV-66a). Ces zones peuvent s'étendre sur **600 μm** dans le sens long, mais pas sur toute la largeur de l'éprouvette. On peut supposer que pour avoir de la FC intergranulaire, différentes conditions doivent être réunies. Les joints de grains doivent émerger sur la surface rompue en pointe de fissure et le plan du joint de grains ne doit pas être trop éloigné du plan moyen de propagation de la fissure transgranulaire. Compte tenu de la texture morphologique de la tôle et de la direction de la sollicitation, cette configuration est favorisée. La séquence b), sur la figure IV-65, illustre le cas où un joint de grains contribue à l'avancée de la fissure, ce qui se traduit sur le faciès par la présence d'une zone intergranulaire, alors que la séquence c) illustre le cas où la transition entre la fissure à l'air et la fissure transgranulaire à rupture est directe, sans passer par une zone intergranulaire. Nous rappelons que la fissure à rupture correspond à la rupture **en fatigue** à l'air de la section non fissurée, afin ne pas déformer le faciès. Les différentes zones intergranulaires sont reliées par des ligaments transgranulaires (Figure IV-66b).

Des zones intergranulaires se forment également « post mortem » (post fissuration) en arrière de la pointe de fissure (Figure IV-67) lorsque l'avancée de la fissure met en contact, le long des lèvres de la fissure, des joints de grains avec la solution. Ces joints ne sont pas ouverts et sont visibles seulement sous forme de sillons fins sur les faces et sur des coupes transverses. Il s'agit dans ce cas de CI en l'absence de contrainte appliquée, semblable à celle décrite au chapitre II.



Sillons intergranulaires formés « post mortem »

Figure IV-67 : Corrosion intergranulaire sur les flancs de l'éprouvette « post fissuration ».

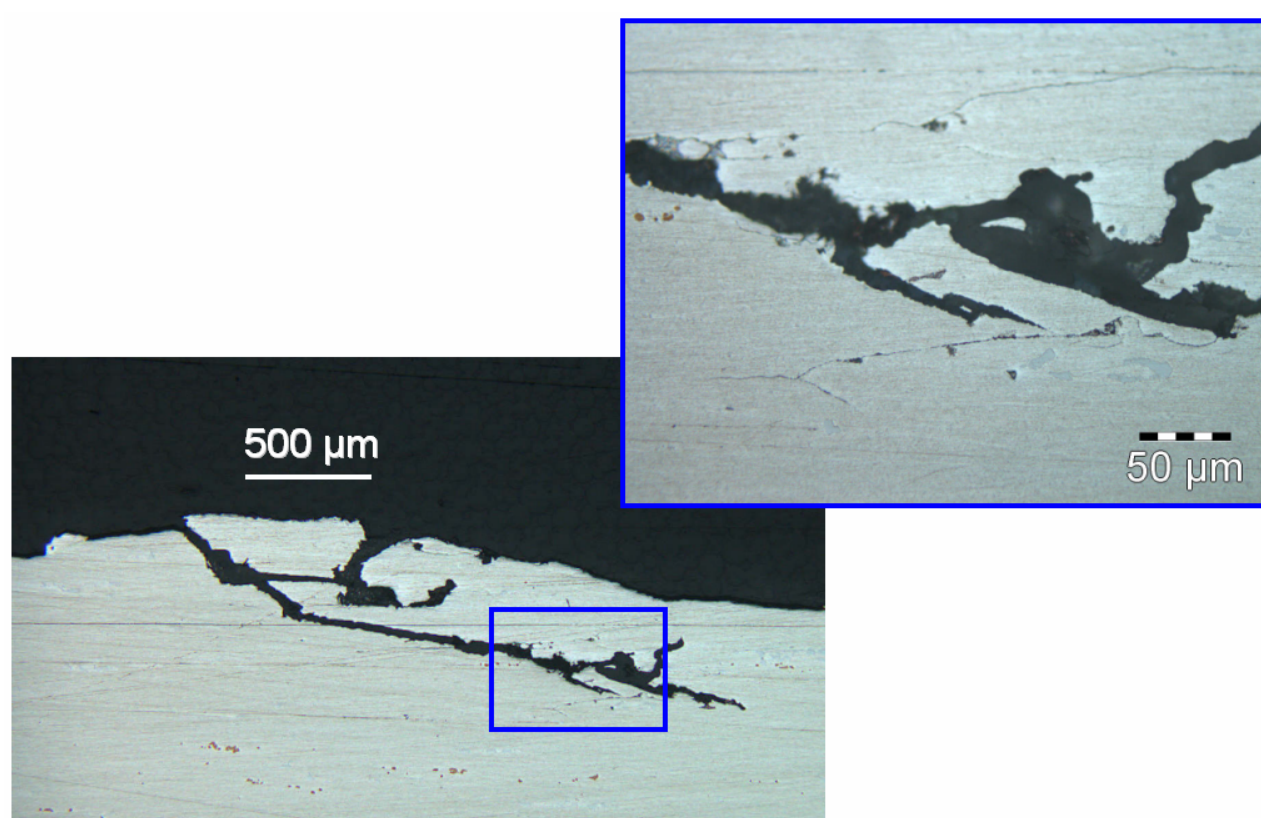


Figure IV-68 : Multifissuration intergranulaire en coupe d'un échantillon sollicité en FC à $f=0.1$ Hz.

3.6.2 Vitesse de propagation des fissures longues

Les vitesses de propagation ont été déterminées grâce aux mesures de compliance et de suivi électrique. En fatigue corrosion, suite à la formation de produits de corrosion dans la fissure, les mesures de compliance montrent une décroissance apparente de la profondeur de la fissure (courbe rouge sur la figure IV-69) alors que le signal détecté par le suivi électrique continue légèrement d'augmenter ou se stabilise (courbe bleue sur la figure IV-70). Après retrait du milieu corrosif et nettoyage de la cellule, le signal détecté par la compliance redevient supérieur ou égal au signal détecté avant l'ajout du milieu corrosif. La décroissance du signal semble provenir d'un artefact classiquement associé à une accumulation de produits de corrosion en retrait de la pointe de fissure qui, par « effet de coin », provoque un recul du centre de rotation des bras de l'éprouvette lors des décharges partielles. Ces mesures ne sont donc pas exploitables. Dans la suite, nous allons considérer les résultats obtenus avec le suivi électrique (courbe bleue sur la figure IV-70).

Suite à l'introduction du milieu corrosif dans la cellule à $\Delta K=4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ($R=0.6$, $F_{\max}=3.468 \text{ kN}$ et $f=0.1 \text{ Hz}$), **la propagation ralentit très fortement, voire s'arrête** complètement dans certains essais (Figure IV-70). Après nettoyage de la cellule et reprise de la fatigue à l'air ($R=0.7$, $F_{\max}=5 \text{ kN}$ et $f=10 \text{ Hz}$), la profondeur de la fissure **augmente rapidement**. Nous nous sommes interrogés sur les origines possibles du **ralentissement macroscopique** de la fissuration transgranulaire suite à l'introduction du milieu corrosif dans le cas des fissures longues et sur les origines de la reprise rapide de la propagation suite au retrait du milieu corrosif. Plusieurs hypothèses ont été examinées.

Sur le faciès, des défauts intergranulaires, jusqu'à $600 \mu\text{m}$ de profondeur, ont été observés mais pas sur toute la largeur de l'éprouvette (Figure IV-71). L'augmentation rapide de la profondeur de la fissure après FC peut s'expliquer par la **coalescence par fatigue transgranulaires des zones intergranulaires** proches du plan de fissuration formées pendant la phase de FC à basse fréquence et observées sur le faciès. La présence de nombreux ligaments entre les défauts intergranulaires isolés corrobore cette hypothèse. Pour justifier la **formation de zones intergranulaires en FC à 0.1 Hz à $\Delta K > \Delta K_{\text{transition}} = 1 \text{ MPa.m}^{1/2}$** , nous avons comparé les

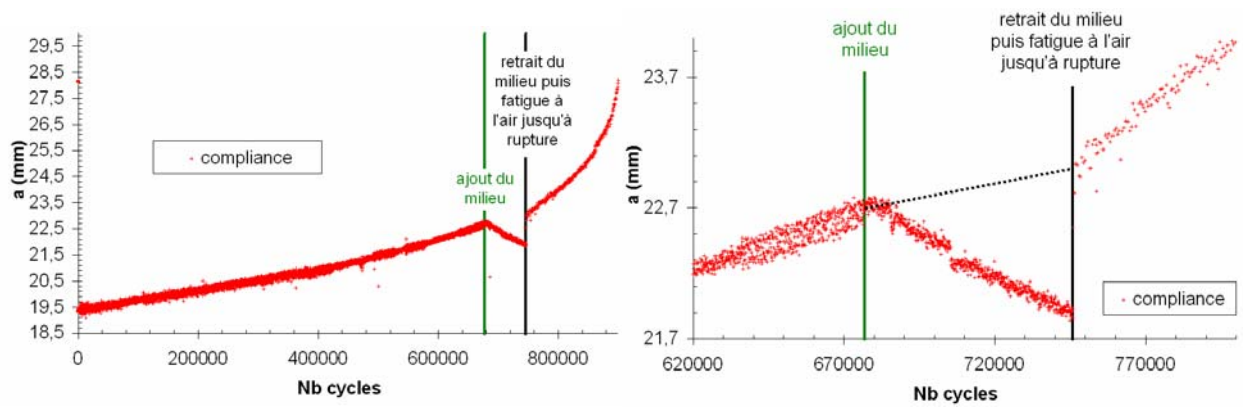


Figure IV-69 : Evolution de la profondeur de la fissure mesurée par compliance au cours d'un essai sur éprouvette CT : fatigue à l'air ($R=0.6$, $F_{\max}=3.468$ kN) pendant 680000 cycles puis fatigue corrosion ($R=0.6$, $F_{\max}=3.468$ kN et $f=0.1$ Hz pendant 70000 cycles et enfin fatigue à l'air ($R=0.7$, $F_{\max}=5$ kN) jusqu'à rupture. Le trait vert vertical correspond à l'introduction du milieu dans la cellule : il induit une chute apparente de la profondeur de fissure. La figure de droite présente un agrandissement de la zone de fatigue corrosion.

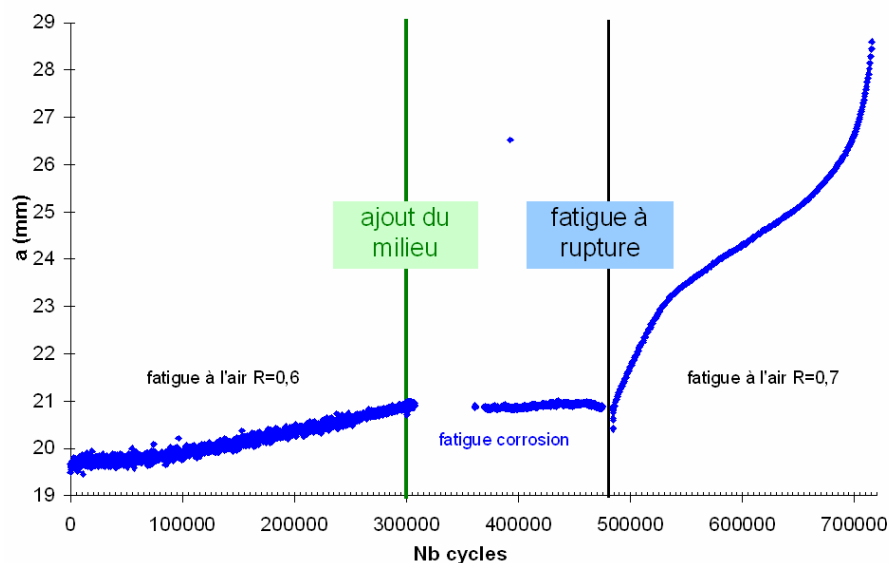


Figure IV-70 : Evolution de la profondeur de la fissure mesurée par suivi électrique au cours d'un essai sur éprouvette CT : fissure en fatigue à l'air ($R=0.6$, $F_{\max}=3.468$ kN) pendant 300000 cycles puis fatigue corrosion ($R=0.6$, $F_{\max}=3.468$ kN $f=0.1$ Hz) pendant 175000 cycles et enfin fatigue à l'air ($R=0.7$, $F_{\max}=5$ kN et $f=10$ Hz) jusqu'à rupture. Le trait vert vertical correspond à l'ajout du milieu : il induit un arrêt de la propagation de la fissure.

vitesses de propagation **transgranulaire** des fissures longues en fatigue à l'air avec les vitesses de corrosion **intergranulaire** déterminées précédemment (Figure IV-72). La vitesse de propagation des fissures longues en fatigue à l'air avant introduction du milieu corrosif vaut entre 6 et 8×10^{-6} mm/cycle. La vitesse de CSC intergranulaire dans le régime lent de propagation en milieu désoxygéné déterminée précédemment vaut 6 $\mu\text{m/h}$, ce qui à 0.1 Hz, correspond à un da/dN de 16×10^{-6} mm/cycle. En considérant le facteur accélérateur du milieu corrosif déterminé pour la fatigue corrosion transgranulaire dans le cas des éprouvettes carrées : facteur 2, la CSC intergranulaire et la fatigue corrosion transgranulaire ont des vitesses de propagation comparables. **Un critère de transition basé sur la compétition des vitesses de corrosion intergranulaire et de propagation transgranulaire** permet donc de rendre compte de la reprise de la corrosion intergranulaire à basse fréquence, même à $\Delta K > \Delta K_{\text{transition}} = 1 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Le ralentissement macroscopique apparent de la propagation peut s'expliquer par la FC intergranulaire qui est localement très rapide (6 $\mu\text{m/h}$) mais qui ne conduit pas à une augmentation de la profondeur de la fissure sur toute la largeur de l'éprouvette. La FC intergranulaire peut ne pas être détectée par la compliance et être sous-estimée par le suivi électrique. Les ligaments entre les zones intergranulaires pourraient être rompus en fatigue corrosion transgranulaire et donner une vitesse apparente par cycle proche de celle obtenue à plus forte fréquence. Cependant, les sillons de corrosion intergranulaire formés de part et d'autre du plan macroscopique de la fissure transgranulaire écrantent la pointe de la fissure (Figure IV-68). Cette multifissuration entraîne un ralentissement de l'endommagement plastique et explique pourquoi une contrainte plus importante doit être appliquée pour faire redémarrer la fissure transgranulaire après une période où les fissures intergranulaires se sont développées. On peut dire qu'à 0.1 Hz, **la corrosion intergranulaire ralentit ou bloque la propagation transgranulaire de la fissure par multifissuration intergranulaire** (Figure IV-68). Ce scénario de fissuration en FC à 0.1 Hz dans le cas de fissures longues est schématisé sur la Figure IV-73.

Pour tester le critère de compétition des vitesses et le scénario d'écrantage par multifissuration, nous avons réalisé un essai en faisant des sauts de fréquence. A 10 Hz, la propagation en fatigue transgranulaire est plus rapide que la propagation en CSC intergranulaire présentée sur le graphe par les droites oranges dès que $\Delta K > 2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (Figure IV-74). Nous ne devrions donc pas

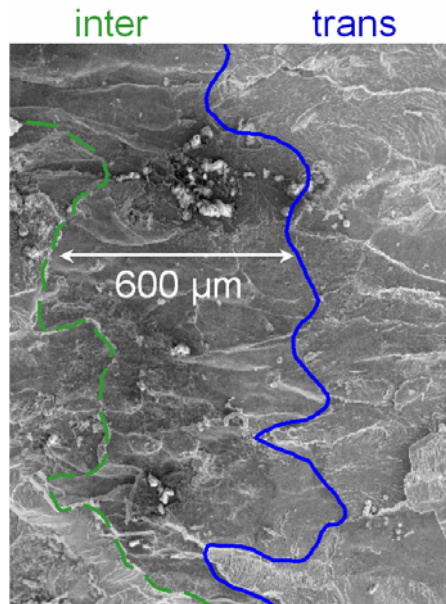


Figure IV-71 : Propagation intergranulaire s'étendant sur 600 μm profondeur observée sur le faciès de rupture d'une éprouvette CT sollicitée en FC, $R=0.6$, $F_{\text{max}}=3.468 \text{ kN}$ pendant 70000 cycles.

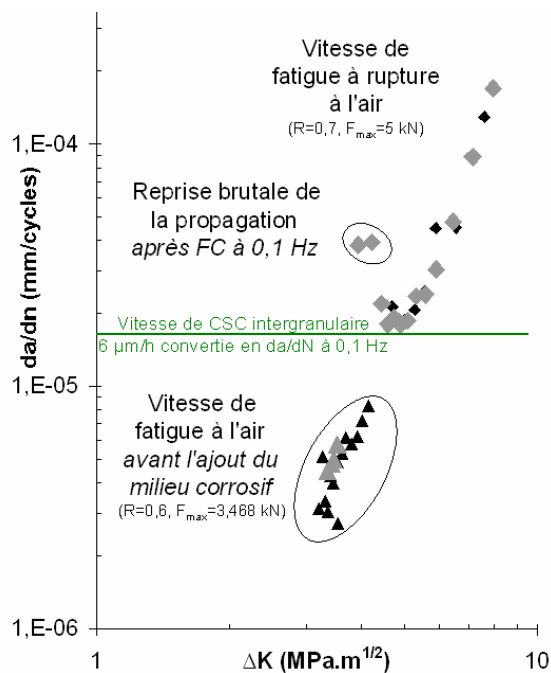


Figure IV-72 : Vitesse de fissuration obtenue sur des essais à 0.1 Hz. Au cours de l'essai, le ΔK augmente. A $\Delta K=4 \text{ MPa.m}^{1/2}$, le milieu corrosif est ajouté. La vitesse transgranulaire à l'air vaut environ 8 nm/cycle. En considérant le facteur accélérateur du milieu (2), cette vitesse est comparable à la vitesse de CSC intergranulaire en milieu désoxygéné. La fissuration devient intergranulaire et donne une vitesse nulle par suivi électrique. Après avoir retiré le milieu, une force plus élevée est nécessaire à la reprise de la propagation. La vitesse est alors très importante (« reprise brutale de la propagation ») puis suit l'évolution normale à l'air.

observer de ralentissement macroscopique de la fissuration transgranulaire par multifissuration intergranulaire. On constate en effet que l'ajout du milieu n'arrête pas la fissuration. Au contraire, **la propagation en FC est rapide**, même aux très faibles ΔK ($\Delta K \approx 2 \text{ MPa.m}^{1/2}$) alors qu'à 0.1 Hz la propagation est intergranulaire à $\Delta K = 4 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Sur la figure IV-74b, les vitesses de propagation en FC à 10 Hz sont nettement supérieures aux vitesses de propagation mesurées à l'air. Le facteur accélérateur du milieu à 10 Hz vaut entre 2 et 5 suivant la plage de ΔK considérée. Lorsque le facteur d'intensité des contraintes augmente, les courbes se rapprochent. L'effet accélérateur du milieu est plus important aux faibles ΔK .

L'ajout du milieu induit une propagation de la fissure à $\Delta K = 2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ alors qu'à l'air, aucune propagation après 17 000 000 cycles n'a été mesurée ($R=0.6$, $F_{\max}=3.468 \text{ kN}$ et $f=20/25/30 \text{ Hz}$). Le milieu entraîne un **décalage du seuil de propagation**. Cependant, nous ne pouvons pas affirmer que $2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ constitue le seuil de propagation en fatigue corrosion à 10 Hz. En effet, dans cet essai, il faut également tenir compte de la plasticité induite par les 17 000 000 cycles à l'air qu'il est très difficile de quantifier. Cette plasticité peut être à l'origine d'interaction avec la corrosion et donc de la diminution du seuil par un mécanisme de propagation de la fissure par interaction corrosion/plasticité.

Après plus d'un million de cycles à 10 Hz, lorsque l'on baisse la fréquence à 0.1 Hz : **la fissuration s'arrête**. Sans changer les paramètres mécaniques, après 65000 cycles sans propagation à 0.1 Hz, une nouvelle augmentation de la fréquence à 10 Hz ne provoque pas la reprise de la propagation : **la fissure ne propage toujours pas**. D'après notre scénario, la fissure serait trop écrantée par la multifissuration intergranulaire pour pouvoir redémarrer. Après 2 millions de cycles à 10 Hz, une augmentation de 20 % de la force maximale entraîne la reprise très rapide de la propagation. Cette dernière propagation conduit à la rupture de l'éprouvette.

3.6.3 Mécanismes de FC des fissures longues

Deux mécanismes de propagation des **fissures longues** ont été mis en évidence, suivant la fréquence de l'essai :

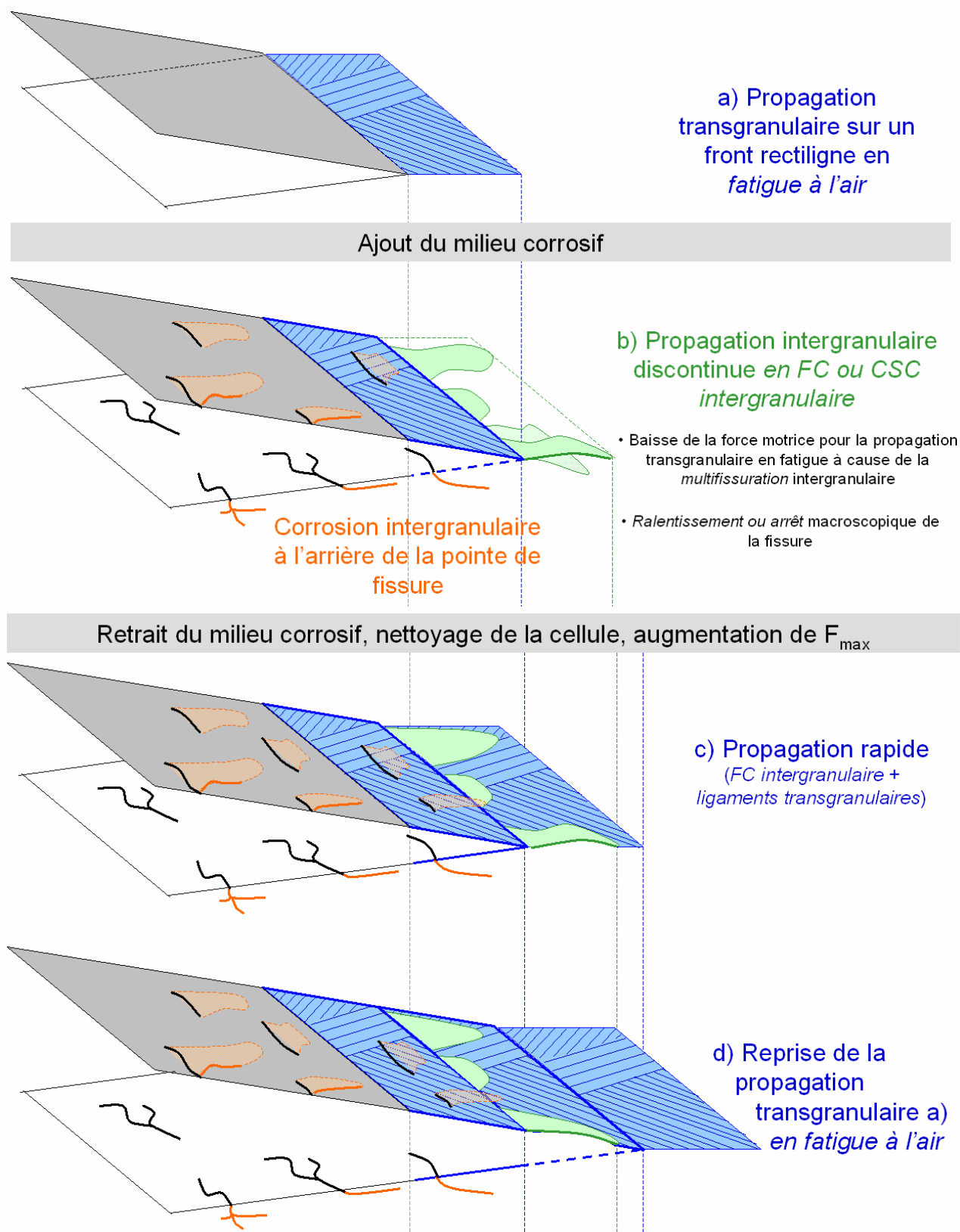


Figure IV-73 : Scénario de FC sur éprouvette CT à 0.1 Hz

- à fréquence « élevée » :

$$f > \frac{\left(\frac{da}{dt}\right)_{corrosion}}{\left(\frac{da}{dN}\right)_{fatigue}}.$$

un mécanisme de **fatigue plastique transgranulaire assistée par l'environnement corrosif**

Une accélération de la propagation d'un **facteur 2 à 5** par rapport à l'air a été observée suivant le domaine de ΔK . Une **diminution du seuil** de propagation a aussi été mise en évidence : il y a propagation transgranulaire en milieu corrosif à $\Delta K=2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ alors qu'un défaut soumis au même chargement ne propage pas en fatigue à l'air.

- à faible fréquence :

$$f < \frac{\left(\frac{da}{dt}\right)_{corrosion}}{\left(\frac{da}{dN}\right)_{fatigue}}$$

un mécanisme de **corrosion intergranulaire assistée par la contrainte cyclique**, semblable à celui observé en CSC et en FC pour des **fissures courtes** (éprouvettes de traction, entaillées ou non). Des défauts intergranulaires d'une profondeur maximale de 600 μm ont été mis en évidence, mais n'affectant pas toute la largeur de l'éprouvette. Dans ce cas, un ralentissement apparent de la propagation est observé. La discontinuité des zones de corrosion intergranulaire sur la largeur du front de fissuration ne permet probablement pas aux mesures de compliance et de suivi électrique de rendre compte de leur apparition. Cependant, ces mesures indiquent aussi un net ralentissement du front transgranulaire. Nous proposons que les zones de corrosion intergranulaire qui se développent à partir de la surface transgranulaire ont pour effet d'écranter la fissure transgranulaire et de stopper momentanément sa propagation. Lorsque le milieu est retiré, la **corrosion intergranulaire** est stoppée et on observe une reprise rapide de la propagation qui peut être expliquée par la coalescence « mécanique » de ces zones intergranulaires isolées.

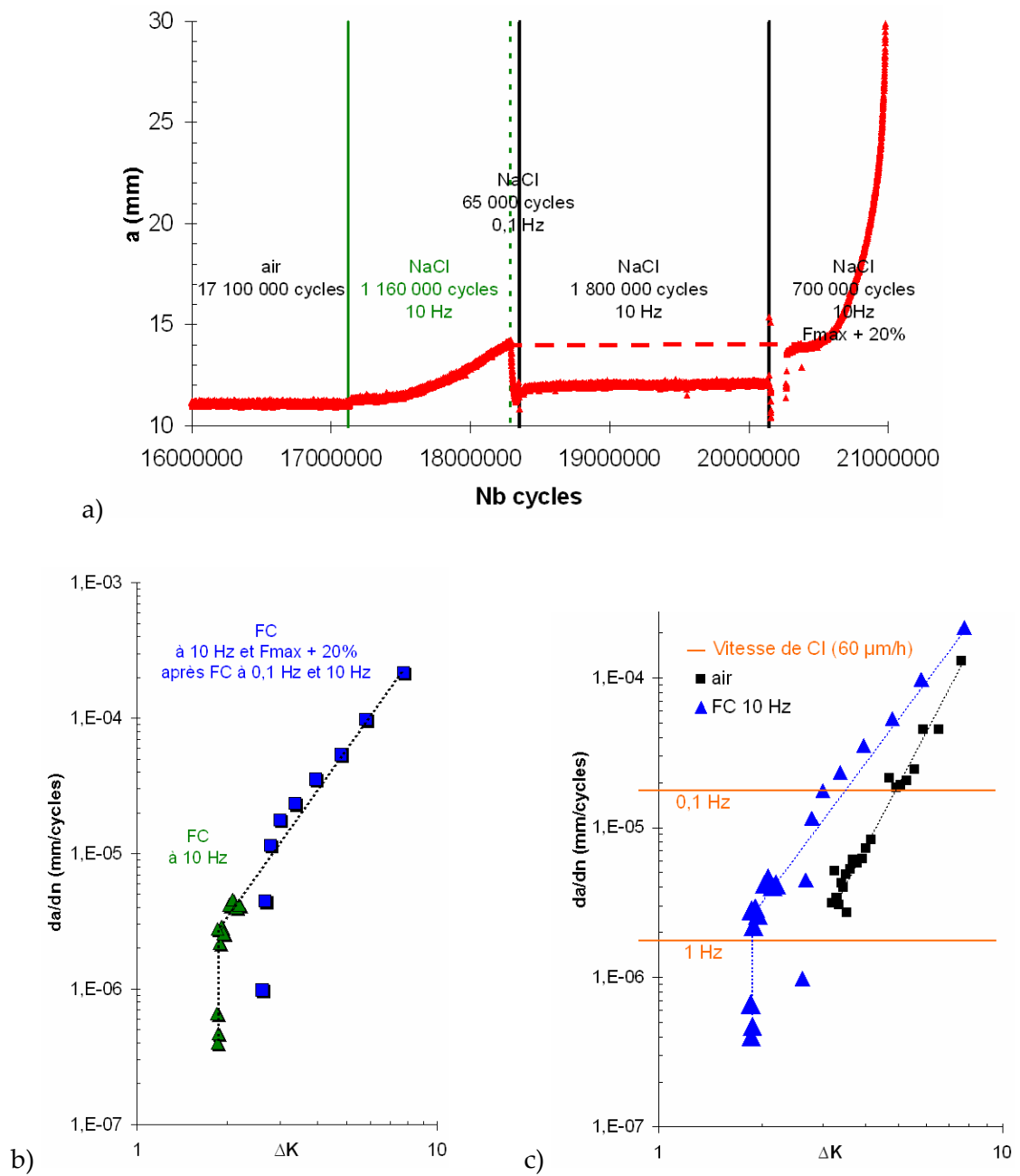


Figure IV-74 : a) Propagation d'une fissure en fatigue $R=0.6$, $F_{max}=3.468$ kN à 25/30 Hz pendant 17 000 000 cycles puis en fatigue corrosion à 10 Hz pendant 1 160 000 cycles puis à 0.1 Hz pendant 65 000 cycles puis à 10 Hz pendant 1 800 000 cycles et enfin à 10 Hz et $F_{max}=4.162$ kN jusqu'à rupture ; b) Vitesse de propagation : en vert à 10 Hz pendant 1 160 000 cycles puis en bleu à 10 Hz à $F_{max} + 20\%$; c) comparaison entre la FC à 10 Hz et la fatigue à l'air. Les lignes horizontales oranges correspondent à la vitesse maximale de CSC intergranulaire (60 $\mu m/h$) convertie en da/dn aux différentes fréquences.

Les essais sur éprouvettes CT ont montré que l'amplitude du facteur d'intensité des contraintes appliqué ne suffit pas à déterminer la transition entre l'endommagement intergranulaire et l'endommagement transgranulaire. La nature et la vitesse de propagation de l'endommagement en FC sont fortement influencées par la **fréquence** et la **contrainte maximale**. **Pour des contraintes élevées (éprouvette lisses et entaillées : déformation plastique généralisée), le critère pertinent reste le $\Delta K_{transition}$, par contre pour des contraintes faibles (éprouvettes CT) le critère pertinent est la compétition entre la vitesse de propagation intergranulaire en CSC et transgranulaire en FC.** En pratique, ceci a pour conséquence l'impossibilité aux faibles fréquences d'unifier les vitesses de propagation en fatigue et en CSC/FC sous la forme d'une vitesse d'avancée par cycle (da/dn) et l'impossibilité d'unifier les résultats obtenus pour des contraintes différentes.

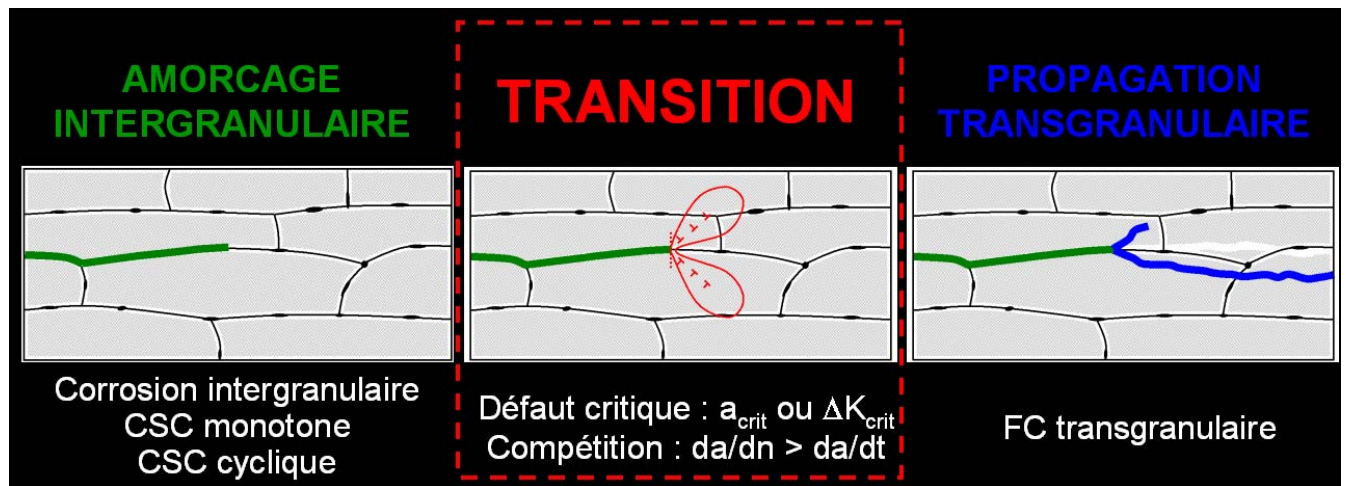


Figure IV-75 : Synthèse de l'endommagement en FC de l'alliage 2024-T351.

CONCLUSION

La figure IV-75 synthétise les principaux résultats de ce chapitre.

L'*amorçage*, qui peut représenter l'essentiel de la durée de vie, est ici facile et rapide. **Les défauts de corrosion localisée intergranulaires décrits au chapitre II et au chapitre III servent d'amorces de fissures.** L'application d'une contrainte cyclique entraîne soit la coalescence des défauts intergranulaires semi-elliptiques en surface, soit la coalescence des fissures semi-elliptiques amorcées sur les défauts intergranulaires. Toute la phénoménologie de l'endommagement en FC est récapitulée sur la figure IV-76. En estimant systématiquement le ΔK associé à ces fissures courtes, un **ΔK de transition** entre FC intergranulaire et FC transgranulaire, voisin de **1 MPa.m^{1/2}** à $\sigma_{\max}=250$ MPa a été mis en évidence, ainsi qu'un fort effet de la cristallographie, surtout à l'air où 50% des défauts ne propagent pas contre seulement 10% dans NaCl 0.5 M.

En ce qui concerne *les vitesses de propagation*, une nette **accélération** a été observée entre l'air humide et NaCl 0.5 M, avec un **facteur 2 à 5** sur les vitesses par cycles suivant le domaine de ΔK considéré. L'effet d'entaille créé par la coalescence des défauts de corrosion a été simulé par des entailles fines qui ont facilité la mesure des vitesses de propagation transgranulaire. Les vitesses de propagation à partir d'entailles sont cohérentes avec celles qui ont été mesurées directement sur la faciès, pour des défauts isolés, à partir d'essais interrompus.

La propagation des **fissures longues**, à bas σ_{\max} a été étudiée sur des éprouvettes CT préfissurées à l'air. Un fort effet de la **fréquence** a été observé, se traduisant par la reprise de la FC **intergranulaire** aux basses fréquences. Un critère de transition transgranulaire/intergranulaire s'avère cette fois-ci être la **compétition entre la vitesse d'avancée de la fissure transgranulaire en FC et la vitesse de corrosion intergranulaire sous contrainte en milieu désoxygéné**. Le changement de mécanisme de propagation (transgranulaire/intergranulaire) provoque l'arrêt macroscopique de la fissure principale qui ne peut redémarrer que si la fréquence et le chargement mécanique sont augmentés. Le faciès de rupture montre que les domaines intergranulaires ne sont pas dans le plan principal de fissuration. Nous expliquons l'augmentation

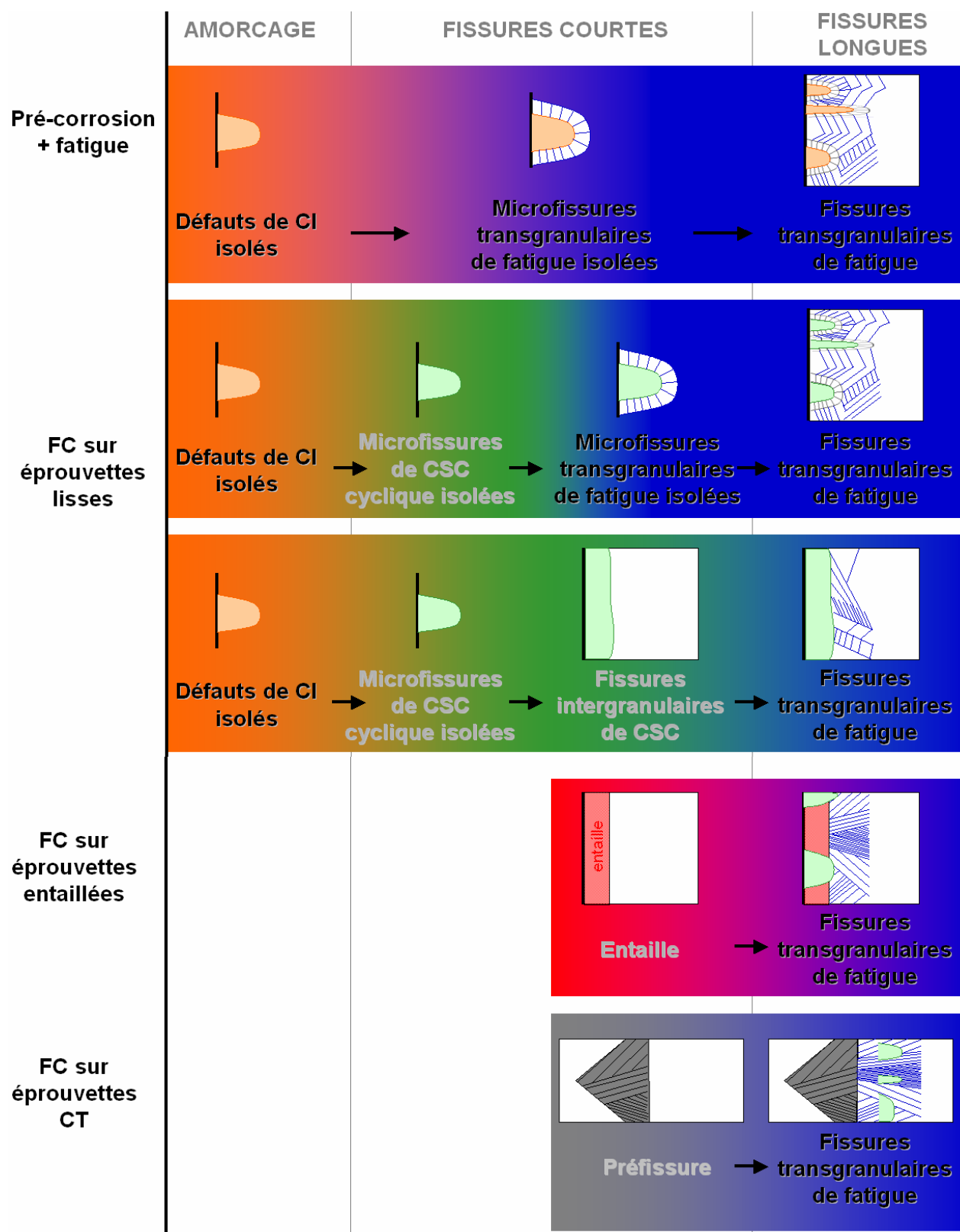


Figure IV-76 : Différentes séquences d'endommagement possibles en fatigue en milieu de référence sur éprouvettes pré-corrodées et en FC sur éprouvettes lisses, entaillées et compactes de traction.

nécessaire de σ_{\max} à haute fréquence pour relancer la fissuration transgranulaire par **la multifissuration intergranulaire qui écrante la fissure principale**.

La comparaison entre les résultats obtenus à fort σ_{\max} (sur éprouvettes lisses et entaillées) et ceux obtenus à bas σ_{\max} (sur éprouvettes CT) montre que le critère de comparaison des vitesses ne s'applique pas à fort σ_{\max} car la propagation est toujours transgranulaire sur éprouvette entaillée même à faible ΔK et faible fréquence tels que $V_{\text{CSCinter}} > V_{\text{FCtrans}}$. Ceci semble indiquer que quand σ_{\max} est trop proche de la R_e , l'endommagement plastique en pointe de fissure est tel que même si $V_{\text{CSCinter}} > V_{\text{FCtrans}}$, l'endommagement est quand même plastique. Ceci est cohérent avec les essais de traction lente qui montraient quelques domaines transgranulaires.

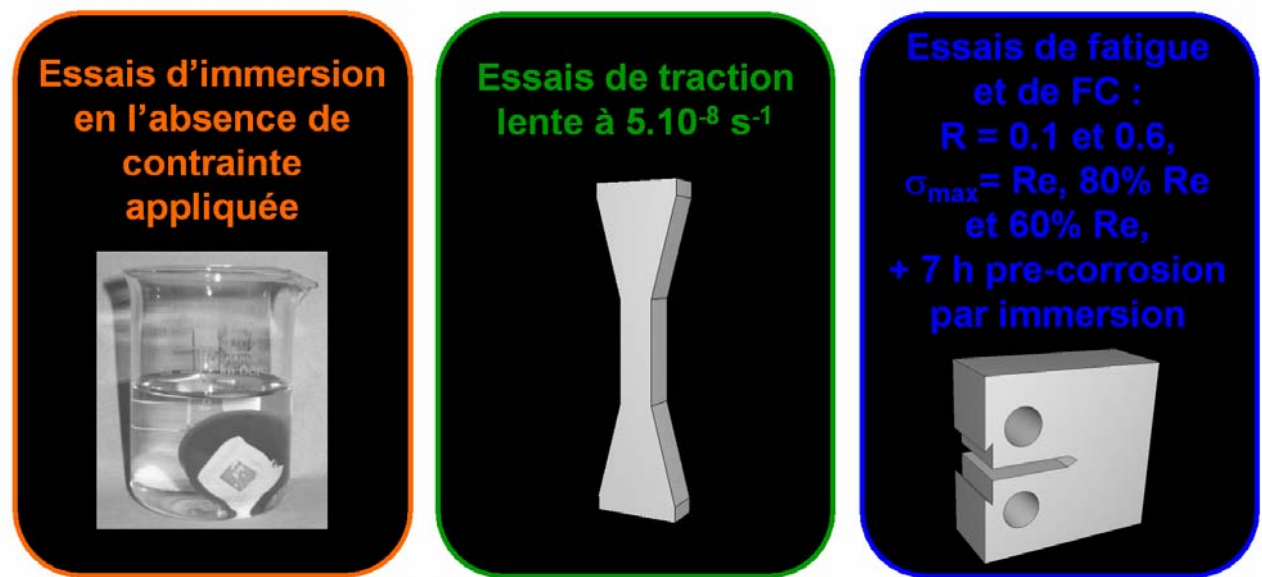


Figure IV-3 : Gamme d'essais balayée dans cette étude.

CONCLUSION

Du défaut de corrosion localisée à la fissure de fatigue-(corrosion)...

L'étude bibliographique et nos premiers résultats ont montré l'influence très forte de l'état métallurgique sur l'endommagement par corrosion, par corrosion sous contrainte et fatigue corrosion. Nous avons donc réalisé une **caractérisation métallurgique fine de l'alliage 2024-T351** comme préambule à ce travail (**Chapitre I**).

L'essentiel des travaux publiés sur la fatigue corrosion du 2024 concerne des études de fatigue sur des échantillons pré-corrodés pendant des durées d'immersion importantes ou dans des milieux très oxydants, présentant des piqûres sévères. Deux aspects manquent dans ces études. **En milieu peu oxydant**, nous observons systématiquement **des sillons très fins de corrosion intergranulaire** en avant des piqûres. Ces défauts potentiellement très actifs mécaniquement ne sont pas considérés dans les études bibliographiques. D'autre part, étudier l'endommagement par fatigue à partir de piqûres de corrosion revient à supposer implicitement **l'absence de couplage entre corrosion et fatigue**, ce qui nécessite d'être démontré ou infirmé.

Ainsi, nous avons conduit une **étude complète des profondeurs et de la cinétique de la corrosion intergranulaire** (**Chapitre II**) à l'aide d'essais d'immersion en milieu corrosif peu oxydant. Les effets de **couplage entre la corrosion intergranulaire et une sollicitation mécanique monotone** (**Chapitre III**) ont été quantifiés par des essais de traction lente instrumentés. **Les effets d'une sollicitation cyclique, depuis la corrosion de surface, jusqu'à la fissure de fatigue corrosion** (**Chapitre IV**) ont été étudiés à l'aide d'essais de fatigue corrosion interrompus et instrumentés à partir d'éprouvettes lisses, précorrodées, pré-entaillées et pré-fissurées. Cette démarche a permis d'aborder dans le chapitre IV toute la gamme d'endommagement représentative de l'évolution d'un défaut de corrosion localisée au cours de sa vie sur une structure aéronautique (Figure IV-3).

Les principaux résultats sont les suivants :

Corrosion Intergranulaire :

- ⇒ L'alliage 2024 T351 est sensible à la **corrosion intergranulaire** sans doute à cause de la présence d'une zone dénudée en cuivre le long du joint de grain. Il se forme un **défaut semi-elliptique de 150 à 250 µm de profondeur** sur 100 à 200 µm de large et seulement quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Ce défaut atteint très rapidement une profondeur limite (150-250 µm **en 7h**) due au confinement du milieu (désoxygénation). Il évolue ensuite sous la forme de piqûres avec une cinétique nettement plus lente de 0.06 µm. Un sillon intergranulaire fin est toujours présent en pointe de la piqûre. Dans cette partie, nous avons mis en place une méthodologie de caractérisation de la cinétique de corrosion intergranulaire.

Corrosion Intergranulaire Sous Contrainte :

- ⇒ Deux régimes de propagation ont été mis en évidence : 60 µm/h dans le régime rapide et 6 µm/h pour le régime lent. La transition est corrélée avec une désoxygénation en fond de fissure et un changement de réaction cathodique au profit de la réduction de l'hydrogène. Dans le régime rapide, l'application d'une contrainte de traction a pour effet **d'augmenter la vitesse et la profondeur limite** (600 µm) de la corrosion intergranulaire. Dans le régime lent, on observe également une forte augmentation de la vitesse par rapport à l'absence de contrainte (2 ordres de grandeurs). Le mécanisme à l'origine de cette corrosion intergranulaire est un mécanisme de **dissolution anodique assistée par la contrainte**.

Fatigue-Corrosion :

- ⇒ La phase d'amorçage (formation des défauts microscopiques), peu documentée dans la littérature a été particulièrement étudiée ici.
- ⇒ Une fissure de fatigue transgranulaire est facilement amorcée à partir des défauts de corrosion intergranulaire semi-elliptiques.
- ⇒ Deux mécanismes peuvent être distingués : un mécanisme de **corrosion sous contrainte (cyclique) intergranulaire** semblable au premier régime de la traction lente et un mécanisme de **fatigue corrosion** avec une propagation transgranulaire.

- ⇒ **L'effet du milieu** sur ce deuxième mécanisme est relativement **modeste** (facteur 2-5), ce qui est en accord avec des études précédemment publiées et se manifeste particulièrement aux faibles ΔK . D'après la littérature, la FC transgranulaire en milieu humide sur les alliages d'aluminium dont le 2024 est un mécanisme d'interactions hydrogène-plasticité. Les effets sont amplifiés en milieu NaCl 0.5 M par rapport à l'air humide.
- ⇒ Ce couple matériau/milieu a une forte tendance à passer d'un endommagement intergranulaire (défaut de corrosion intergranulaire ou fissure intergranulaire de CSC) à un endommagement transgranulaire (FC) dès que la déformation plastique locale est suffisante. Différents critères de transition ont été proposés : un $\Delta k_{\text{critique}}$ à σ_{max} élevée et la **compétition entre la vitesse de fissuration transgranulaire et la vitesse de corrosion sous contrainte intergranulaire** à bas σ_{max} . L'influence de la fréquence est aussi très importante puisque l'on peut observer la reprise de la fissuration intergranulaire à σ_{max} faible. La **multifissuration intergranulaire** entraîne un **arrêt de la fissure**.
- ⇒ Le défaut de corrosion intergranulaire dont la cinétique est importante dans les premières heures est rapidement transformé en fissure transgranulaire de fatigue-corrosion dont la vitesse de propagation plus lente et peu différente de celle à l'air est connue et prise en compte dans l'évaluation de la tolérance aux dommages. Nous pouvons signaler tout de même que lorsque σ_{max} est faible et après multifissuration intergranulaire, une augmentation du niveau de contrainte maximale peut entraîner une reprise de la FC transgranulaire avec une avancée brutale de la fissure.

PERSPECTIVES

Cette étude propose une **méthodologie** applicable à d'autres alliages, notamment les nouveaux alliages au lithium. Les mêmes ingrédients métallurgiques sont présents : intermétalliques pouvant être à l'origine de piqûres mais aussi zones dénudées aux joints de grains pouvant conduire à de la corrosion intergranulaire sévère. Cependant les endommagements observés ne sont pas nécessairement identiques. C'est donc la quantification des différents phénomènes et leur poids respectif qui permettra de déterminer efficacement les limites d'utilisation de ces nouveaux alliages.

Cette étude a clairement démontré l'effet d'une contrainte de traction sur la corrosion intergranulaire, cet effet pourrait être quantifié par des **calculs élasto-plastiques d'ouverture de fond de fissure**. Ceci permettrait en particulier de déterminer si cet effet « géométrique » est suffisant pour expliquer l'extension de l'endommagement intergranulaire en CSC ou s'il faut considérer un effet couplé de la déformation sur la dissolution, par exemple par rupture de film.

L'étude bibliographique a mis en évidence l'absence de mécanisme clairement établi pour la propagation au seuil en fatigue dans les alliages sous-revenus. Dans ces conditions, il est difficile de proposer un mécanisme crédible d'endommagement assisté par l'hydrogène en fatigue corrosion. Des progrès dans **la modélisation et la simulation** du seuil d'endommagement plastique (irréversibilité du glissement des dislocations) à l'échelle du premier grain en fond de fissure sont nécessaires pour modéliser les effets de l'hydrogène sur une base physique.

Nous avons démontré la possibilité d'observer des changements de mécanisme de propagation en fonction de la fréquence de sollicitation. Ces résultats restent en partie qualitatifs et une caractérisation plus quantitative est nécessaire pour transposer ces résultats aux conditions de service. Les défauts concernés ont cependant des géométries complexes et très variables d'un essai à l'autre. Des méthodes discriminantes de suivi et de caractérisation in-situ (émission acoustique et/ou tomographie X [Marrow, 2004]) pourraient permettre de progresser dans ce domaine. Enfin, il faut garder à l'esprit que contrairement à d'autres cas de CSC ou de FC, la nature des environnements auxquels les composants sont exposés est ici très variable. Cet aspect n'a pas pu être abordé dans notre étude et un travail sur cet aspect en constituerait un prolongement naturel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Alain, 1993] : Alain R., "Cours de fatigue EDF", LMPM ENSMA Poitiers, (1993).
- [Baroux, 1995] : Baroux B., "Further insights on the pitting corrosion of stainless steels", in Marcus P. and Oudar J., *Corrosion mechanisms in theory and practice*, (1995), p265-310.
- [Birnbaum, 1994] : Birnbaum H.K. et Sofronis P., "Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture", *Materials Science and Engineering A176 No. (1-2)*, p191-202, (1994).
- [Blanc, 1997] : Blanc C., Lavelle B. and Mankowski G., "The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy", *Corrosion Science* 39, (1997), p495-510.
- [Blanc, 1998] : Blanc C. and Mankowski G., "Pit propagation rate on the 2024 and 6056 aluminium alloys", *Corrosion Science* 40, (1998), p411-429.
- [Branco, 1977] : Branco C. M., Radon J. C. and Culver L. E., "Influence of specimen orientation and loading history on S.C.C. in an aluminium alloy", *Corrosion Science* 17, (1977), p125-141.
- [Bray, 2001] : Bray G. H., Glazov M., Rioja R. J., Li D. and Gangloff R. P., "Effect of artificial aging on the fatigue crack propagation resistance of 2000 series aluminum alloys", *International Journal of Fatigue* Vol. 23, (2001), p265-276.
- [Bond, 1987] : Bond G. M., Robertson I. M., Zeides F. M. and Birnbaum H. K., "Sub-threshold electron irradiation damage in hydrogen-charged aluminium", *Philosophical Magazine* Vol. 55 No. 5, (1987), p669-681.
- [Burleigh, 1991] : Burleigh T. D., "The postulated mechanisms for stress corrosion cracking of aluminum alloys : a review of the literature 1980-1989", *Corrosion* Vol. 47 No. 2, (1991), p89-98.
- [Campestrini, 2000] : Campestrini P., van Westing E. P. M., van Rooijen H. W. and de Wit J. H. W., "Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour

- investigated using AFM scanning potential technique", *Corrosion Science* 42, (2000), p1853-1861.
- [Charitidou, 1999] : Charitidou E., Papapolymerou G., Haidemenopoulos G. N., Hasiotis N. and Bontozoglou V., "Characterization of trapped hydrogen in exfoliation corroded aluminium alloy 2024", *Scripta Materialia* Vol. 41 No. 12, (1999), p1327-1332.
- [Chen, 1996a] : Chen G. S., Gao M. and Wei R. P., "Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3", *Corrosion* Vol. 52 No. 1, (1996), p8-15.
- [Chen, 1996b] : Chen G. S., Wan K. C., Gao M., Wei R. P. and Flournoy T. H., "Transition from pitting to fatigue crack growth - Modeling of corrosion fatigue crack nucleation in a 2024-T3 aluminum alloy", *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* Vol. 219 No. 1-2, (1996), p126-132.
- [Chene, 1990] : Chene J., Bernstein I. M. and Thompson A. W., "Role of heat treatment and cathodic charging conditions on the hydrogen embrittlement of HP 7075 aluminum alloy", *Metallurgical Transactions* Vol. 21A No. 455, (1990), p464.
- [Combrade, 1994] : Combrade P., "La corrosion caverneuse des alliages passivables" dans "Corrosion localisée", ed. F. Dabosi, G. Beranger et B. Baroux, Les éditions de Physiques, (1994), p241.
- [Connolly, 2005] : Connolly B. J. and Scully J. R., "Transition from localized corrosion to stress corrosion cracking in an Al-Li-Cu-Ag alloy", *Corrosion* Vol. 61 No. 2, (2005), p1145-1166.
- [Coudreuse, 1992] : Coudreuse L., "Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte", dans *Corrosion Sous Contrainte - phénoménologie et mécanismes*, édité par D. Desjardins et R. Oltra, p397-424, Les Éditions de Physique (1992), École d'Automne, Bombannes (Gironde), France, p23-28, septembre 1990.
- [Desjardins, 1990] : Desjardins D. and Oltra R., "Corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes", les éditions de la physique, Bombannes, (1990), p869.
- [Develay, 1986] : Develay R., "Traitements thermiques des alliages d'aluminium", *Techniques de l'ingénieur* M 1290, (1986).

- [Develay, 1989] : Develay R., "Données numériques sur les alliages d'aluminium de transformation", *Techniques de l'ingénieur M 445*, (1989), p1-49.
- [Develay, 1992] : Develay R., "Propriétés de l'aluminium et de ses alliages", *Techniques de l'ingénieur COR 325*, (1992), p1-21.
- [Dlubek, 1998] : Dlubek G., Lademann P., Krause H., Krause S. and Unger R., "Positron lifetime studies of decomposition in 2024 (Al-Cu-Mg) and 7010 (Al-Zn-Cu-Mg) alloys", *Scripta Materialia* 39, (1998), p893-899.
- [Dolley, 2000] : Dolley E. J., Lee B. and Wei R. P., "The effect of pitting corrosion on fatigue life", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures Vol. 23 No. 7*, (2000), p555-560.
- [Du, 1998] : Du M. L., Chiang F. P., Kagwade S. V. and Clayton C. R., "Damage of Al 2024 alloy due to sequential exposure to fatigue, corrosion and fatigue", *International Journal of Fatigue Vol. 20 No. 10*, (1998), p743-748.
- [Dubost, 1991] : Dubost B. et Sainfort P., "Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium", *Techniques de l'Ingénieur M 240*, (1991).
- [EAAM, 2005] : European Aluminium Association and MATTER, *(alu)matter*, <http://aluminium.matter.org.uk>, The University of Liverpool, (2005).
- [Feeney, 1970] : Feeney J. A., McMillan J. C. and Wei R. P., "Environmental fatigue crack propagation of aluminum alloys at low stress intensity levels", *Metallurgical Transactions* 1, (1970), p1741-1757.
- [Foley, 1986] : Foley R. T., "Localized corrosion of aluminium alloys-A review", *Corrosion Vol. 42 No. 5*, (1986), p277-288.
- [Ford, 1992] : Ford F.P., "Slip dissolution model. Dans : Corrosion Sous Contrainte – phénoménologie et mécanismes", édité par D. Desjardins et R. Oltra, p307–344, Les Éditions de Physique (1992), École d'Automne. Bombannes (Gironde), France, 23-28 septembre 1990.
- [Galvele, 1970] : Galvele J. R. and De Micheli S. M., "Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys", *Corrosion Science* 10, (1970), p795-807.

- [Galvele, 1993] : Galvele J.R., "Surface mobility mechanism of stress-corrosion cracking", dans *Corrosion-Deformation Interactions - CDI'92*, édité par T. Magnin et J.M. Gras, p83-91, Les Éditions de Physique Les Ulis (1993), Conférence internationale. Fontainebleau, France, 5-7 octobre 1992.
- [Gangloff, 2002] : Gangloff R.P., "Environment Sensitive Fatigue Crack Tip Processes and Propagation in Aerospace Aluminum Alloys", in *Fatigue '02*, Anders Blom, Editor, Engineering Materials Advisory Services, West Midlands, UK, (2002), p3401-3433.
- [Gasquères, 2005] : Gasquères C., Sarrazin-Baudoux C., Petit J. and Dumont D., "Fatigue crack propagation in an aluminium alloy at 223 K", *Scripta Materialia Vol. 53 No. 12*, (2005), p1333-1337.
- [Garner, 1979] : Garner A. and Tromans D., "Direct observation of intergranular corrosion in Al-4 Wt% Cu alloy", *Corrosion Vol. 35 No. 2*, (1979), p55-60.
- [Gest, 1974] : Gest R. J. and Troiano A. R., "Stress corrosion and hydrogen embrittlement in an aluminum alloy", *Corrosion Vol. 30 No. 8*, (1974), p274-279.
- [Gingell, 1997] : Gingell A. D. B. and King J. E., "The effect of frequency and microstructure on corrosion fatigue crack propagation in high strength aluminium alloys", *Acta Materialia Vol. 45 No. 9*, (1997), p3855-3870.
- [Gruenberg, 2004] : Gruenberg K. M., Craig B. A., Hillberry B. M., Bucci R. J. and Hinkle A. J., "Predicting fatigue life of pre-corroded 2024-T3 aluminum", *International Journal of Fatigue Vol. 26 No. 6*, (2004), p629-640.
- [Gruhl, 1984] : Gruhl W., "Stress corrosion cracking of high strength aluminium alloys", *Z. Metallkde Bd. 75 H. 11*, (1984), p819-826.
- [Guillaumin, 1999] : Guillaumin V. and Mankowski G., "Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media", *Corrosion Science 41*, (1999), p421-438.
- [Hardwick, 1982] : Hardwick D. A., Taheri M., Thompson A. W. and Bernstein I. M., "Hydrogen embrittlement in a 2000-series aluminum alloy", *Metallurgical Transactions Vol. 13A*, (1982), p235-239. [Harlow, 1998] : Harlow D. G. and Wei R. P., "A probability model for

the growth of corrosion pits in aluminum alloys induced by constituent particles", *Engineering Fracture Mechanics* Vol. 59 No. 3, (1998), p305-325.

[Halliday, 2003] : Halliday M. D., Cooper C., Poole P. and Bowen P., "On predicting small fatigue crack growth and fatigue life from long crack data in 2024 aluminium alloy", *International Journal of Fatigue* Vol. 25 No. 8, (2003), p709-718.

[Holroyd, 1983] : Holroyd N. J. H. and Hardie D., "Factors controlling crack velocity in 7000 series aluminium alloys during fatigue in an aggressive environment", *Corrosion Science* Vol. 23 No. 6, (1983), p527-531.

[Holroyd, 1989] : Holroyd N. J. H., "Environment-induced cracking of high strength aluminum alloys", *NACE EICM Proceedings*, (1989), p311-345.

[Jata, 1986] : Jata K. W., Starke E. A., "Fatigue crack growth and fracture toughness behavior of an Al-Li-Cu Alloy", *Metallurgical Transactions A* Vol. 17; (1986), p1011-1026.

[Jones, 1996] : Jones D.A., "Localized Surface Plasticity during Stress Corrosion Cracking", *Corrosion* Vol. 52 No. 5, p356–362, (1996).

[Jones, 2004] : Jones R. H., Gertsman V. Y., Vetrano J. S. and Windisch C. F., "Crack-particle interactions during intergranular stress corrosion of AA5083 as observed by cross-section transmission electron microscopy", *Scripta Materialia* 50, (2004), p1355-1359.

[Jones, 2006] : Jones K. and Hoepfner D. W., "Prior corrosion and fatigue of 2024-T3 aluminum alloy", *Corrosion Science* Vol. 48 No. 10, (2006), p3109-3122.

[Kachanov, 1993] : Kachanov M., "Elastic solids with many cracks and related problems", *Advances in Applied Mechanics*, Academic Press, (1993), p259-445.

[Kermanidis, 2005] : Kermanidis A. T., Petroyiannis P. V. and Pantelakis S. G., "Fatigue and damage tolerance behaviour of corroded 2024 T351 aircraft aluminum alloy", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* Vol. 43 No. 1, (2005), p121-132.

[Ketcham, 1963] : Ketcham S. J. and Haynie F. H., "Electrochemical behavior of aluminium alloys susceptible to intergranular corrosion. I. Effect of cooling rate on structure and electrochemical behavior in 2024 aluminum alloys", *Corrosion* 19, (1963), p242-246.

- [Khobaib, 1981] : Khobaib M., Lynch C. T., Vahldiek F. W., "Inhibition of corrosion fatigue in high strength aluminium alloys", *Corrosion Vol. 36 No. 5*, (1981), p285-291.
- [Kondo, 1989] : Kondo Y., "Prediction of fatigue crack initiation life based on pit growth", *Corrosion Vol. 45 No. 1*, (1989), p7-11.
- [Kujawski, 2001] : Kujawski D., "Correlation of long- and physically short-cracks growth in aluminum alloys", *Engineering Fracture Mechanics Vol. 68 No. 12*, (2001), p1357-1369.
- [Kujawski, 2001] : Kujawski D., "A new $(\Delta K + K_{max})^{0.5}$ driving force parameter for crack growth in aluminum alloys", *International Journal of Fatigue Vol. 23 No. 8*, (2001), p733-740.
- [Lamazouade-Tarek, 2007] : Lamazouade-Tarek M., "Modélisation de l'influence des interactions entre deux fissures semi-elliptiques. Application à la propagation des fissures de corrosion sous contrainte", Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2007).
- [Li, 2005] : Li J. F., Ziqiao Z., Na J. and Chengyu T., "Localized corrosion mechanism of 2xxx-series Al alloy containing S(Al₂CuMg) and θ' (Al₂Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1", *Materials Chemistry and Physics 91*, (2005), p325-329.
- [Liao, 1996] : Liao C. M., Chen G. S. and Wei R. P., "A technique for studying the 3-dimensional shape of corrosion pits", *Scripta Materialia Vol. 35 No. 11*, (1996), p1341-1346.
- [Liao, 1998] : Liao C. M., Olive J. M., Gao M. and Wei R. P., "In-situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024", *Corrosion Vol. 54 No. 6*, (1998), p451-458.
- [Liao, 1999] : Liao C. M. and Wei R. P., "Galvanic coupling of model alloys to aluminum - a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys", *Electrochimica Acta 45*, (1999), p881-888.
- [Little, 2007] : Little D. A., Connolly B. J. and Scully J. R., "An electrochemical framework to explain the intergranular stress corrosion behavior in two Al-Cu-Mg-Ag alloys as a function of aging", *Corrosion Science 49*, (2007), p347-372.
- [Liu, 2001] : Liu X., Zhang W., Frankel G. S., "Intergranular corrosion and stress corrosion cracking of AA2024-T3", NACE-Corrosion, (2001), Paper No. 01233.

- [Liu, 2004] : Liu X. D., Frankel G. S., Zoofan B. and Rokhlin S. I., "Effect of applied tensile stress on intergranular corrosion of AA2024-T3", *Corrosion Science* Vol. 46 No. 2, (2004), p405-425.
- [Liu, 2007] : Liu X., Frankel G. S., Zoofan B. and Rokhlin S. I., "In-situ observation of intergranular stress corrosion cracking in AA2024-T3 under constant load conditions", *Corrosion Science* Vol. 49 No. 1, (2007), p139-148.
- [Lynch, 1997] : Lynch S.P., "A Commentary on Mechanisms of Environmentally Assisted Cracking", dans *Corrosion-Deformation Interactions - CDI'96*, édité par T. Magnin, p206-219, The Institute of Materials (1997), Conférence internationale, European Federation of Corrosion Publications, num. 21., Nice, France, Septembre 1996 (en conjonction avec EUROCORR'96).
- [Magnin, 1996] : Magnin T., Chambreuil A. et Bayle B. , "The corrosion-enhanced plasticity model for stress corrosion cracking in ductile fcc alloys", *Acta Materialia* Vol. 44 No. 4, p1457-1470, (1996).
- [Marrow, 2004] : Marrow T. J., Babout L., Connolly B. J., Engelberg D., Johnson G., Buffière J. Y., Withers P. J., Newman R. C., "High-resolution, in-situ, tomographic observations of stress corrosion cracking", *EICM 2, Prediction, industrial developments and evaluation*, (2004), p439.
- [Maymon, 2005a] : Maymon G., "Probabilistic crack growth behavior of aluminum 2024-T351 alloy using the 'unified' approach", *International Journal of Fatigue* Vol. 27 No. 7, (2005), p828-834.
- [Maymon, 2005b] : Maymon G., "A 'unified' and a $(\Delta K + K_{\max})^{1/2}$ crack growth models for aluminum 2024-T351", *International Journal of Fatigue* Vol. 27 No. 6, (2005), p629-638.
- [Muller, 1977] : Muller I. L. and Galvele J. R., "Pitting potential of high purity binary aluminium alloys – I. Al-Cu alloys. Pitting and intergranular corrosion", *Corrosion Science* 17, (1977), p179-193.
- [Müller, 1982] : Müller M., "Theoretical considerations on corrosion fatigue crack initiation", *Metallurgical Transactions A* Vol. 13A, (1982), p649-655.

- [Nagai, 2001] : Nagai Y., Murayama M., Tang Z., Nonaka T., Hono K. and Hasegawa M., "Role of vacancy-solute complex in the initial rapid age hardening in an Al-Cu-Mg alloy", *Acta Materialia* 49, (2001), p913-920.
- [Najjar, 1997] : Najjar D., "Compétition entre les mécanismes de dissolution anodiques et de fragilisation par l'hydrogène dans la processus de fissuration par corrosion sous contrainte de l'alliages Al-Zn-Mg-Cu 7150 sollicité en traction lente en milieu chlorure (NaCl 3%)", Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, (1997).
- [Newman, 1981] : Newman J. C. and Raju I. S., "An empirical stress-intensity factor equation for the surface crack", *Engineering Fracture Mechanics* Vol. 15 No. 1-2, (1981), p185-192.
- [Pachoutinsky, 2005] : Pachoutinsky M., "Influence de la synergie fatigue-corrosion sur la propagation de fissures dans l'alliage d'aluminium 2024-T351", Stage de fin d'études EADS CCR Suresnes, ENS des Mines de Saint Etienne.
- [Pantelakis, 2000] : Pantelakis S. G., Daglaras P. G. and Apostolopoulos C. A., "Tensile and energy density properties of 2024, 6013, 8090 and 2091 aircraft aluminum alloy after corrosion exposure", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* Vol. 33 No. 2, (2000), p117-134.
- [Parkins, 1979] : Parkins R.N., "Environment sensitive fracture and its prevention", *British Corrosion Journal* Vol. 14 No. 1, (1979), p5-14.
- [Petit, 2002] : Petit J., Hénaff G., Sarrazin-Baudoux C., "Environment-assisted fatigue in a gaseous atmosphere", *Encyclopedia of Comprehensive Structural Integrity* CSI : 06130, (2002).
- [Petroyiannis, 2005] : Petroyiannis P. V., Kermanidis A. T., Akid R., Rodopoulos C. A. and Pantelakis S. G., "Analysis of the effects of exfoliation corrosion on the fatigue behaviour of the 2024-T351 aluminium alloy using the fatigue damage map", *International Journal of Fatigue* Vol. 27 No. 7, (2005), p817-827.
- [Piascik, 1993] : Piascik R., Gangloff R. P., "Environmental fatigue of an Al-Li-Cu alloy : Part II. Microscopic hydrogen cracking processes", *Metallurgical Transactions* 24A; (1993), p2751-2761.

- [Reboul, 1992] : Reboul M. C., Magnin T. and Warner T. J., "Stress corrosion cracking of high strength aluminium alloys", *The third international conference on aluminium alloys, Confence proceedings vol. II*, (1992).
- [Ringer, 2000] : Ringer S. P. and Hono K., "Microstructural evolution and age hardening in aluminium alloys : Atom probe field-ion microscopy and transmission electron microscopy studies", *Materials Characterization* 44, (2000), p101-131.
- [Ro, 2007] : Ro Y., Agnew S. R., Bray G. H. and Gangloff R. P., "Environment-exposure-dependent fatigue crack growth kinetics for Al-Cu-Mg/Li", *Materials Science and Engineering A*, (2007), p468-470.
- [Robinson, 1999] : Robinson M. J. and Jackson N. C., "The influence of grain structure and intergranular corrosion rate on exfoliation and stress corrosion cracking of high strength Al-Cu-Mg alloys", *Corrosion Science Vol. 41 No. 5*, (1999), p1013-1028.
- [Rozenak, 2005] : Rozenak P., Sirois E., Ladna B., Birnbaum H. K. and Spooner S., "Characterization of hydrogen defects forming during chemical charging in the aluminum", *Journal of Alloys and Compounds Vol. 387 No. 1-2*, (2005), p201-210.
- [Saito; 2001] : Saito K. and Kuniya J., "Mechanochemical model to predict stress corrosion crack growth of stainless steel in high temperature water", *Corrosion Science Vol. 43 No. 9*, (2001), p1751-1766.
- [Sanders, 1981] : Sanders T. H., Starke E. A., "The effect of slip distribution on the monotonic and cyclic ductility of Al-Li Binary alloys", *Acta Metall. Vol. 30*, p927-939, (1982).
- [Shao, 2003] : Shao M. H., Fu Y., Hu R. G. and Lin C. J., "A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique", *Materials Science and Engineering A-344*, (2003), p323-327.
- [Shi, 2001] : Shi P. and Mahadevan S., "Damage tolerance approach for probabilistic pitting corrosion fatigue life prediction", *Engineering Fracture Mechanics Vol. 68 No. 13*, (2001);, p1493-1507.

- [Shi, 2003] : Shi P. and Mahadevan S., "Corrosion fatigue and multiple site damage reliability analysis", *International Journal of Fatigue* Vol. 25 No. 6, (2003), p457-469.
- [Sieradzki, 1985] : Sieradzki K. and Newman R.C., "Brittle behaviour of ductile metals during stress corrosion cracking", *Philosophical Magazine* A51, (1985), p95-132.
- [Slavik, 1996] : Slavik D. C. and Gangloff R. P., "Environment and microstructure effects on fatigue crack facet orientation in an Al-Li-Cu-Zr alloy", *Acta Materialia* Vol. 44 No. 9, (1996), p3515-3534.
- [Speidel, 1975] : Speidel M. O., "Stress corrosion cracking of aluminum alloys", *Metallurgical Transactions A* 6A, (1975), p631-651.
- [Stolarz, 2000] : Stolarz J. and Foct J., "Microstructural barriers to fatigue crack propagation in duplex stainless steels : the influence of ageing and of nitrogen additions", *Proceedings de Duplex 2000* (6th World Duplex Conference and Expo), Venezia, Associazione Italiana de Metallurgia, Milano, (2000), p639-650.
- [Strehblow, 1995] : Strehblow H. H., "Mechanisms of pitting corrosion", in Marcus P. and Oudar J., *Corrosion mechanisms in theory and practice*, (1995), p201-238.
- [Sugimoto, 1975] : Sugimoto K., Hoshino K., Kageyama M., Kageyama S. and Sawada Y., "Stress Corrosion Cracking of Aged Al-4%Cu Alloy in NaCl Solution", *Corrosion Science* 15, (1975), p709-720.
- [Sun, 1996] : Sun D., Sun X. C., Northwood D. O. and Sokolowski J. H., "Thermoelectric power characterization of a 2024 aluminum alloy during solution treatment and aging", *Materials Characterization* Vol. 36 No. 2, (1996), p83-92.
- [Suresh, 1991] : Suresh S., "Fatigue of materials", Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press (1991).
- [Szkarska, 1999] : Szkarska-Smialowska Z., "Pitting corrosion of aluminum", *Corrosion Science* 41, (1999), p1743-1767.
- [Tada, 1973] : Tada H., Paris P.C. et Irwin G.R., "The stress analysis of cracks handbook". Del Research Corporation, Hellertown (Pennsylvania), (1973).

- [Tinnes, 2004] : Tinnes J. P., Delafosse D., Bosch C., "Micro-mechanical study of the Stress Corrosion Cracking of the 316L austenitic stainless steel in chloride medium", *Proc. Eurocorr 2004*, Nice, France, P. Marcus, ed. on CD, (2004), paper 5-O-435.
- [Urushino, 1979] : Urushino K. and Sugimoto K., "Stress-Corrosion craking of Aged Al-Cu-Mg Alloys in NaCl Solution", *Corrosion Science* 19, (1979), p225-236.
- [Vargel, 1999] : Vargel C., *Corrosion de l'aluminium*, Dunod ed., Paris, (1999). [Vogt, 1998] : Vogt H. and Speidel M. O., "Stress corrosion cracking of two aluminium alloys: A comparison between experimental observations and data based on modelling", *Corrosion Science* 40, (1998), p251-270.
- [Walde, 2008] : van der Walde K. and Hillberry B. M., "Characterization of pitting damage and prediction of remaining fatigue life", *International Journal of Fatigue* Vol. 30 No.1, (2008), p106-118.
- [Walde, 2008] : van der Walde K. and Hillberry B. M., "Initiation and shape development of corrosion-nucleated fatigue cracking", *International Journal of Fatigue* Vol. 29 No. 7, (2007), p269-1281.
- [Walde, 2005] : van der Walde K., Brockenbrough J. R., Craig B. A. and Hillberry B. M., "Multiple fatigue crack growth in pre-corroded 2024-T3 aluminum", *International Journal of Fatigue* Vol. 27 No. 10-12, (2005), p1509-1518.
- [Wan, 2000] : Wan K. C., Chen G. S., Gao M. and Wei R. P., "Interactions between mechanical and environmental variables for short fatigue cracks in a 2024-T3 aluminum alloy in 0.5M NaCl solutions", *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science* Vol. 31 No. 3A, (2000), p1025-1034.
- [Wang, 1997] : Wang X. and Lambert S. B., "Stress intensity factors and weight functions for high aspect ratio semi-elliptical surface cracks in finite-thickness plates", *Engineering Fracture Mechanics* Vol. 57 No. 1, (1997), p13-24.

- [Wei, 1998] : Wei R. P., Liao C. M. and Gao M., "A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A-29*, (1998), p1153-1160.
- [Wei, 2001] : Wei R. P., "A model for particle-induced pit growth in aluminum alloys", *Scripta Materialia* 44, (2001), p2647-2652.
- [Wei, 2002] : Wei R. P., "Environmental considerations for fatigue cracking", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures Vol. 25 No. 8-9*, (2002), p845-854.
- [Zahra, 1998] : Zahra A. M., Zahra C. Y., Alfonso C. and Charai A., "Comments on "Cluster hardening in an aged Al-Cu-Mg alloy"", *Scripta Materialia* 39, (1998), p1553-1558.
- [Zhang, 2003] : Zhang W. L. and Frankel G. S., "Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024", *Electrochimica Acta* 48, (2003), p1193-1210.
- [Zhu, 2003] : Zhu D. Q. and van Ooij W. J., "Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3", *Corrosion Science* 45, (2003), p2163-2175.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne**

Order Number : 474 SGM

Author : Nathalie PAUZE

Title : Corrosion fatigue in the short transverse direction of AA 2024-T351 plates containing localized corrosion defects

Speciality : Materials Science and Engineering

Keywords :

corrosion fatigue, AA 2024-T351, intergranular corrosion, stress corrosion cracking, intergranular corrosion kinetic, transgranular crack growth rate, mechanisms, low ΔK , direct current potential drop

Abstract :

Ageing aircraft led to study the effects of corrosion on the mechanical properties of aluminum alloys: from localized corrosion defect to mechanically active crack.

We have characterized the sensitivity of AA2024-T351 to intergranular corrosion. A semi-elliptical 150-250 μm depth intergranular defect is formed after 7h exposure in 0.5 M NaCl. Then intergranular corrosion rate drops sharply.

We studied the mechanisms of fatigue crack growth from these defects, and more precisely the transition from intergranular corrosion to transgranular short fatigue crack. At each stage of the damage, an estimate of kinetic, ΔK and morphology defects are given. Two mechanisms have been distinguished: a mechanism of intergranular (cyclic) stress corrosion cracking and a mechanism of transgranular corrosion fatigue. A transition criteria is proposed.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : 474 SGM

Auteur : Nathalie PAUZE

Titre de la thèse : Fatigue corrosion dans le sens travers court de tôles d'aluminium 2024-T351 présentant des défauts de corrosion localisée

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Mots clefs :

fatigue corrosion, alliage 2024-T351, corrosion intergranulaire, corrosion sous contrainte, cinétique de corrosion intergranulaire, vitesse de propagation transgranulaire, mécanismes, faible amplitude de facteur d'intensité des contraintes, suivi électrique

Résumé :

La gestion des flottes vieillissantes conduit à étudier les effets de la corrosion sur la tenue mécanique des structures en alliages d'aluminium, depuis les défauts de corrosion de surface jusqu'à la fissure mécaniquement active.

Nous avons caractérisé la sensibilité de l'alliage 2024-T351 à la corrosion intergranulaire. Il se forme en 7h d'immersion dans NaCl 0.5 M un défaut semi-elliptique de 200 μm de profondeur. Puis la corrosion intergranulaire ralentit fortement.

Nous avons étudié les mécanismes de propagation en fatigue à partir de ces défauts, en particulier la transition entre la corrosion intergranulaire et les fissures transgranulaires courtes de fatigue. A chaque étape de l'endommagement, une estimation des cinétiques, du ΔK et la morphologie des défauts sont données. Deux mécanismes ont été distingués : un mécanisme de corrosion sous contrainte (cyclique) intergranulaire et un mécanisme de fatigue corrosion transgranulaire. Un critère de transition est proposé.